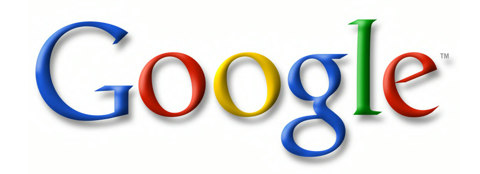
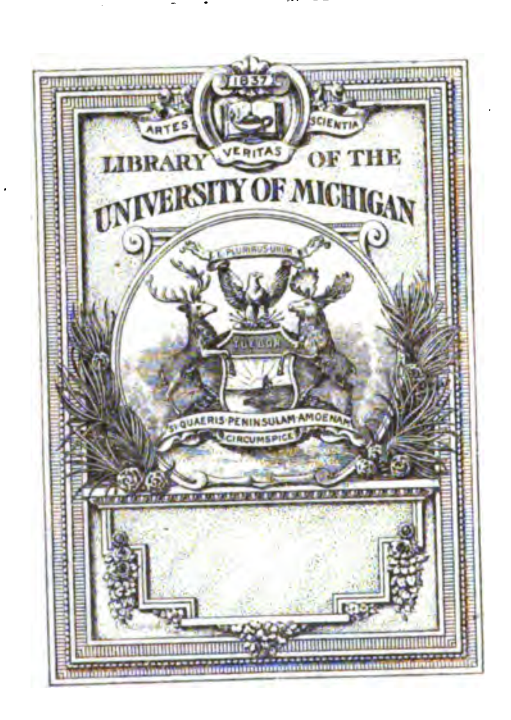
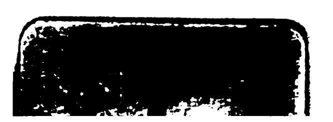
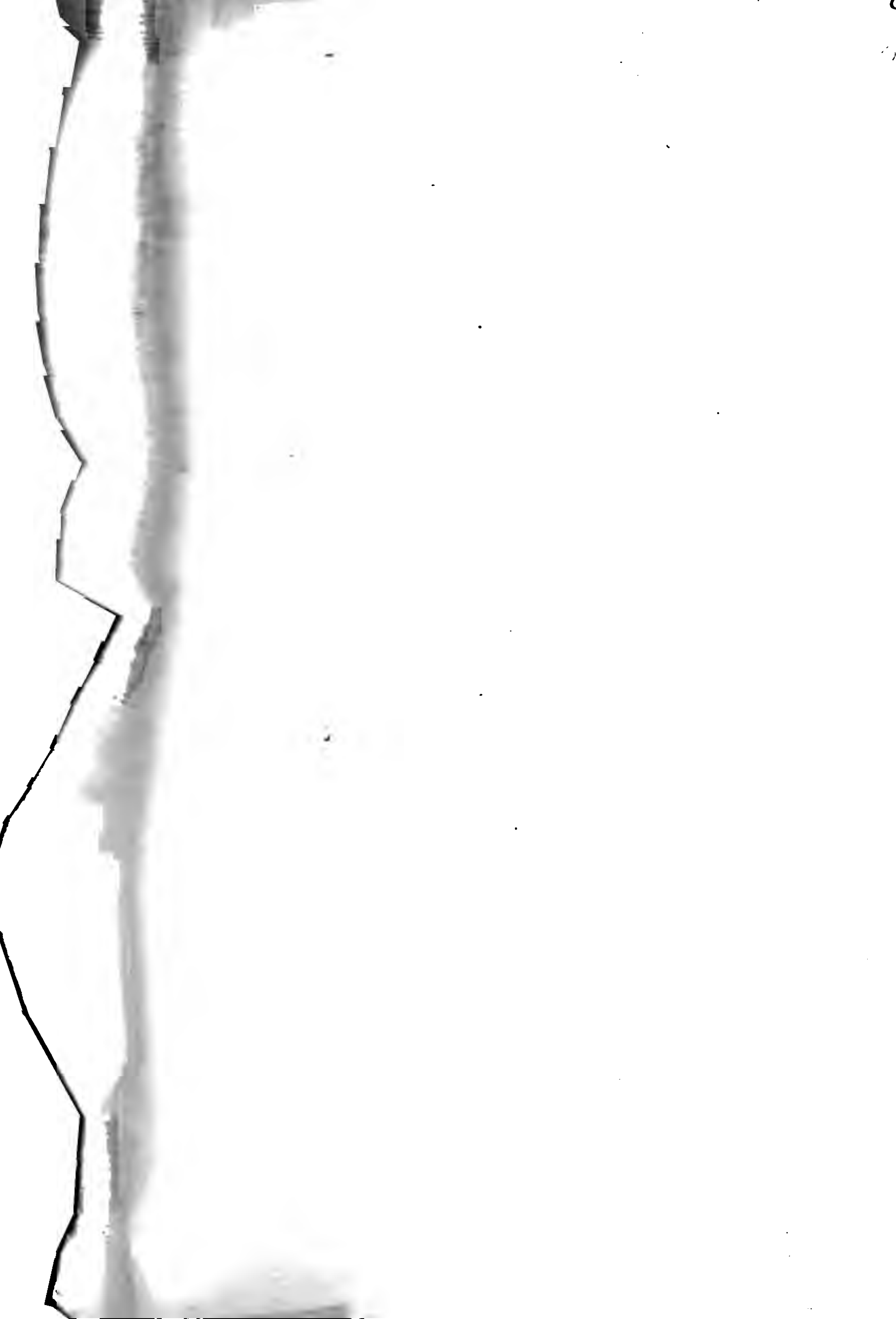





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

CHEMIE,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1886.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter Mitwirkung von

A. Bornträger, A. Elsas, H. Erdmann, C. Hell, H. Klinger, C. Laar, E. Ludwig, F. Nies, W. Ostwald, W. Roser, H. Salkowski, W. Sonne, W. Suida, A. Weltner

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1886.

Erster Theil.

Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1889.

Für den vorliegenden ersten Theil des „Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften“ ist bearbeitet worden:

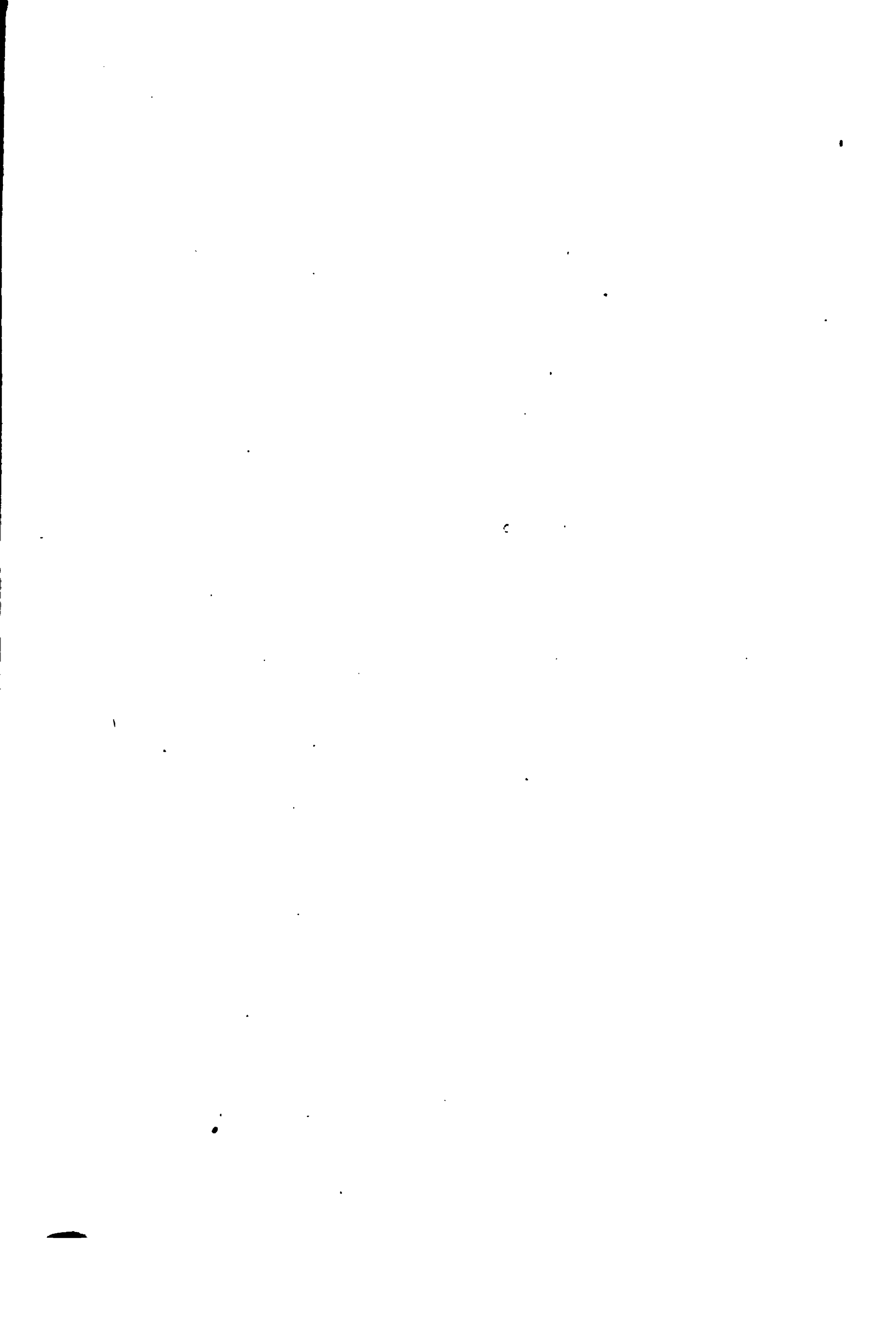
Die Zusammenstellung der Literatur von Professor Fittica;

Die allgemeine und physikalische Chemie von Professor Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Professor Ostwald (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

Die anorganische Chemie von Professor Hell;

Die organische Chemie von Dr. Roser (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Laar (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen), Dr. Sonne (Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Professor Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Dr. Weltner (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

F. Fittica.



Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen:

Thermochemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen und Verwandtes:

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes:

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe:

Halogenverbindungen der Fettreihe:

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe:

Amine der Fettreihe:

Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine, Indigo:

Alkohole der Fettreihe:

Alkohole der aromatischen Reihe:

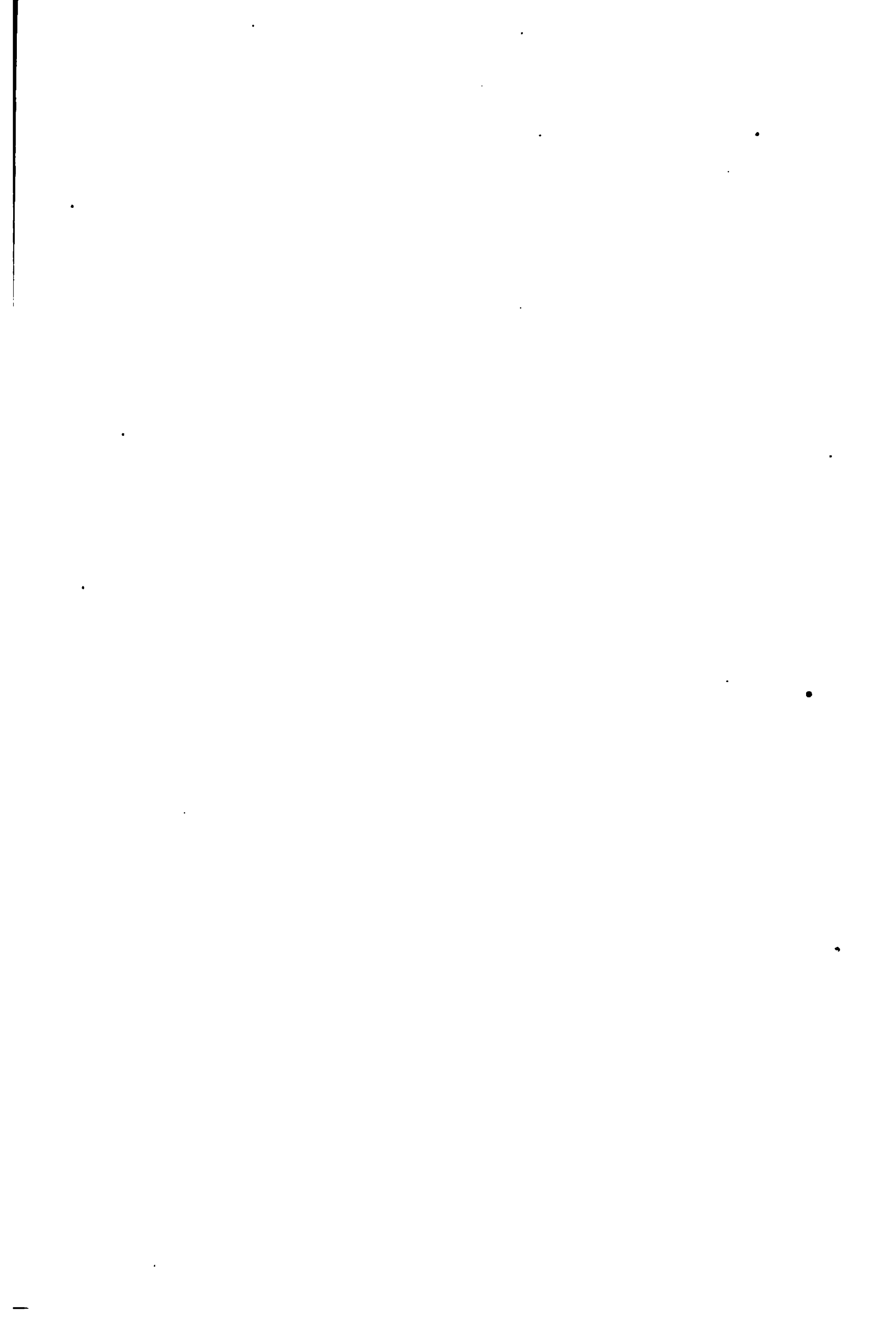
Phenole:

Organometallverbindungen:

Ketone; Lactone:

Campher und Verwandtes:

Chinone:



Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

E. **Bichat**[1]) fand (einer Ansicht von **Pasteur**[2]) zufolge), dafs *traubensaures Natrium-Ammonium*, wenn es in einem vor der Lampe verschlossenen Rohre, nachdem seine Lösung zunächst im Chlorcalciumbade auf 118° erhitzt worden war, langsam erkaltete, wiederum traubensaures Salz abschied, während die gleich bereitete, aber in einem offenen Gefäfs erkaltete Lösung in bekannter Weise sich zu rechts- und linksweinsaurem Salz zersetzte. Dies schob Er nach **Pasteur** auf die in der Luft enthaltenen „anorganischen" Keime (*Krystall*flitterchen?), welche nur das Salz im offenen Gefäfse zersetzen konnten. — G. **Wyrouboff**[3]) führte dagegen aus, dass die Zersetzung des *traubensauren Natrium-Ammoniums* wesentlich durch Temperaturwechsel (resp. Temperaturerniedrigung) hervorgerufen werde; denn da dasselbe keine übersättigten Lösungen bilde, so scheide es sich als solches bis zum Eintreten derjenigen Temperatur ab, bei welcher die Löslichkeit desselben gegenüber demjenigen des weinsauren Salzes verschieden sei, wonach sich jedes einzelne weinsaure Salz für sich absondere. Bei einer nicht unterhalb 30° liegenden Temperatur scheide sich stets das traubensaure Doppelsalz ab; unterhalb derselben aber, namentlich von 28° an, krystallisiren aus der Lösung die weinsauren Salze. Wenn wirklich die „anorganischen"

---

[1]) Compt. rend. 102, 428, 766. — [2]) JB. f. 1884, 303, 304. — [3]) Compt. rend. 102, 627; Bull. soc. chim. [2] 45, 52; vgl. JB. f. 1884, 303, woselbst für traubensaures Salz der Name Paratartrat gebraucht ist.

Keime bei der Krystallisation eine Rolle spielen, so könne es nur diejenige sein, wonach sie im Stande wären, die übersättigten Lösungen zu entsättigen; ihre Wirkung ist deshalb gleich Null bei Ausschlufs der Uebersättigung, d. h. bei Verbindungen, welche nicht in übersättigter Lösung existiren können. Dem entsprechend werden Doppelsalze, die wie das *traubensaure Kalium-Natrium*, $C_4H_4O_6KNa . 3H_2O$ (klinorhombische Krystalle), aus übersättigter Flüssigkeit bei 0° sich leicht darstellen lassen, je durch einen Krystall von traubensaurem oder von weinsaurem Salz entweder zur Abscheidung von jenem oder diesem Salze gebracht, jedoch unter Einhaltung der oben angegebenen Temperaturen. Die Zersetzung des traubensauren Natrium-Ammoniums resp. des traubensauren Kalium-Natriums in die weinsauren Salze ist somit lediglich basirt auf ihre verschiedene Löslichkeit, die wiederum eine Function der Temperatur ist. — Obigen Angaben gegenüber beharrte aber Bichat auf Seinen Ansichten, wonach die Scheidung in Rechts- und Linksweinsäure durch „Keime“ bewirkt werde. Er führte namentlich eine frühere Untersuchung von Scacchi[1]) ins Feld, wonach selbst unterhalb 28° traubensaures Natrium-Ammonium aus seiner Lösung auskrystallisire, wenn man das betreffende Gefäfs mit Filtrirpapier lediglich bedeckt halte.

Eine sehr hypothetische Arbeit von W. Barlow[2]) beschäftigt sich mit den Beziehungen der *Krystallform* zur *chemischen Zusammensetzung*. Er ist der Ansicht, dafs die analog zusammengesetzten resp. analog constituirten Körper unter allen Umständen analoge räumliche Anordnung der *Atome* und mithin auch analoge Krystallform besitzen müssen, selbst in solchen Fällen, in welchen structur-krystallographische Identität bisher nicht nachgewiesen werden konnte (übrigens eine Grundforderung des *Isomorphismus*).

Vict. Goldschmidt[3]) hat ein gröfseres Werk über die *Krystallformen* der *Mineralien* veröffentlicht, in welchem als Hauptaufgabe der *Krystallographie* die Ergründung des molekularen Aufbaues der festen Körper und Ermittelung der Intensität

---

[1]) JB. f. 1865, 3. — [2]) Chem. News 53, 3, 16. — [3]) Berlin, Jul. Springer.

und Wirkungsweise der molekularen Kräfte hingestellt wurde. Die bis jetzt vorliegende erste Lieferung umfaſst die Darstellung der Grundformen, der Symbole, der krystallographischen Elemente und Systeme, Berechnungen und Umrechnungen der Elemente, sowie die Beschreibung der krystallographischen Constanten der (alphabetisch angeordneten) Mineralien von Abichit bis zu Barytocalcit.

Aus einem längeren Aufsatze von G. Wyrouboff[1]) über die Structur der *optisch* activen *Krystallverbindungen*, deren Einzelheiten hier nicht gebracht werden können, seien nachstehende Schluſsfolgerungen hervorgehoben: Alle mit Rotationsvermögen begabte Verbindungen gehören einem sogenannten pseudosymmetrischen System an. Mögen sie dem hexagonalen, dem tetragonalen, dem rhombischen oder dem regulären System angehören, sie sind stets das Product der Aufschichtung von optisch zweiaxigen Lamellen, die nach bestimmten Gesetzen gekreuzt sind. Das *Rotationsvermögen* hängt in Folge dessen keineswegs von der chemischen Zusammensetzung oder *Constitution* ab, sondern lediglich von der *Krystallstructur*; da aber letztere nach verschiedenen Bedingungen der Krystallisation sich ändern kann, so ist es in Folge dessen möglich, daſs der gleiche Körper manchmal mit und manchmal ohne optische Eigenschaften erscheinen kann. Deshalb ist es freilich nicht nöthig, anzunehmen, daſs nunmehr das Rotationsvermögen für eine bestimmte Verbindung nicht charakteristisch sein könne, weil doch auch vorausgesetzt werden kann, daſs bei manchen derselben unter allen Umständen eine normale Krystallisation eintreten könne und werde. — Eine Beziehung zwischen Rotationsvermögen und *Hemiedrie* existirt nach Ihm nicht. — Endlich constatirte Er, dass bei *isomorphen Salzen* dasjenige die besten pseudosymmetrischen Formen und die regelmäſsigsten Polarisationserscheinungen giebt, welches das geringste *Molekular*gewicht zeigt.

Aus einem längeren Aufsatze von Demselben[2]) über *Isomerie* und *Polymorphismus* ist hervorzuheben, daſs Derselbe

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 340 bis 417. — [2]) Bull. soc. min. 1885, Nr. 8.

mit Recht die unbestimmten Ausdrücke: physikalische und geometrische Isomerie (Rechts- und Linksweinsäure) verwirft, zumal sie lediglich hypothetischer Art sind. Denn obschon die bekannten Isomeren im engeren Sinne (*Metamerie*) sich meistens nicht nur durch die chemische Verschiedenheit, sondern auch durch die physikalische unterscheiden, so giebt es doch Fälle, in welchen die physikalischen Unterschiede überaus gering, wie auch solche, in welchen die chemischen es sind, ohne daſs man doch im ersteren Falle zwischen einer besonderen Art von Metamerie unterscheidet. Man kann zudem, da chemische und physikalische Unterschiede durchaus nicht genau aus einander zu halten sind (z. B. für Structur- und Molekülverbindungen), weder im einen, noch im andern Sinne zuverlässig die Wahl treffen. — Polymorphismus ist genügend, zumal durch die Unterabtheilungen Di- und Trimorphismus charakterisirt, als daſs hierauf besonders zu recurriren wäre; dagegen ist nach Ihm die *Allotropie* nicht direct dem Polymorphismus, sondern mehr der Isomerie (im weiteren Sinne) zu subordiniren. Es handelt sich bei dieser nicht wesentlich um Krystallstructur, sondern wahrscheinlich um Verschiedenheit der Molekulargröſsen (rother und amorpher Phosphor). Jedenfalls kann sie einen Platz zwischen dem Polymorphismus und der Isomerie beanspruchen, da die sogenannten allotropen Körper bald mit einander polymorph, bald isomer erscheinen. Ob überhaupt die Isomeren (Metameren) eine gleiche Krystallform haben können oder müssen, darüber ist bis jetzt Bestimmtes nicht auszusagen. Es wird Sache der Zukunft sein, darüber zu entscheiden.

G. Brügelmann[1]) hat eine neue[2]) Entgegnung auf die Angriffe von C. Marignac[3]) und O. Lehmann[4]) gebracht, in welcher Er, wie früher, das Mitscherlich'sche Gesetz des *Isomorphismus*, in Zweifel zieht. Neue Gesichtspunkte oder Thatsachen sind aus der Abhandlung nicht hervorzuheben.

---

[1]) Krystallisation und physikalische Bindung, Leipzig, 1886. — [2]) JB. f. 1884, 6. — [3]) Daselbst 4. — [4]) Ber. 1884, 2885; in den JB. nicht übergegangen.

Nach E. **Mallard**[1]) erhält man oft durch Verdunsten einer Lösung von *chlorsaurem Natrium* auf dem Objectträger statt der gewöhnlichen (hexaëdrischen) Krystalle labile Rhomboëder, die mit denen von Kalkspath und *salpetersaurem Natrium isomorph* sind. Auch fand Er, dafs eine heifs gesättigte Lösung von salpetersaurem und chlorsaurem Natrium Mischkrystalle absetzt, welche 11 Proc. Chlorat enthalten und Rhomboëder vorstellen, welche negativ einaxig sind und ebenso stark doppelbrechend, wie das reine Nitrat. Nicht nur die Natriumsalze, sondern auch die *Kaliumsalze* von *Chlorsäure* und *Salpetersäure* geben Mischkrystalle, wonach also die Alkalisalze dieser Säuren isomorph erscheinen. — An obige und ähnliche Fälle von *Isomorphismus* anschliefsend, entwickelte Er eine Hypothese (welche an dieser Stelle nur angedeutet werden kann), wonach das Molekularnetz, welches durch die Gravitationscentren der *Molcküle* bestimmt wird, für alle Krystalle ein kubisches oder nahezu kubisches sei.

Einer Untersuchung von E. **Scachi**[2]) zufolge ist eine von **Mauro** dargestellte Verbindung: *Fluoroxymolybdän-Fluorammonium*, $MoO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$[3]), *isomorph* mit der seinerzeit von **Marignac**[4]) erhaltenen Niobverbindung: *Fluoroxyniob-Fluorammnium*, $NbOFl_3 . 2NH_4Fl$, und Wolframverbindung: *Fluoroxywolfram-Fluorammonium*, $WO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$. Ersterer Körper zeigt rechteckige Tafeln oder Prismen des rhombischen Systems mit dem Axenverhältnifs: $a : b : c = 0{,}8413 : 1 : 1{,}01642$; auch mit dem *Hypofluoroxymolybdän-Fluorammonium*, $MoOFl_3 . 2NH_4Fl$, ist er isomorph. Letzteres besitzt die Axenverhältnisse: $a : b : c = 0{,}8430 : 1 : 1{,}10200$.

G. **Wyrouboff**[5]) hob zwei auffallende Beispiele von *Isomorphismus*, nämlich von *traubensaurem Ammon* mit *traubensaurem Thallium* und von *weinsaurem Ammon* mit *weinsaurem Thallium* hervor. Bei ersterem Salz, welches wasserfrei, also gemäfs der Formel $C_4H_4O_6(NH_4)_2$ krystallisirt, ist monoklin. $a : b : c = 0{,}4985 : 1 : 1{,}6673$, $\gamma = 90^0 19'$. Beobachtete Flächen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 654 (Ausz.). — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 537. — [3]) Dem Kaliumsalz (JB. f. 1882, 323) entsprechend. — [4]) JB. f. 1865, 205. — [5]) Bull. soc. min. 9, Nr. 4 (1886).

(001), (110), (120), (011), (021), (031), (111), ($\bar{1}$21). Beobachtete Winkel (021):(021) = 118° 12′, ($\bar{1}$21):($\bar{1}$21) = 123° 26′, ($\bar{1}$21):(021) = 156° 23′. Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit, ferner energische Doppelbrechung; Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene; die spitze positive Bissectrix macht einen Winkel von 12° 11′ mit einer Normalen auf (001) und von 77° 8′ mit einer solchen auf (100). $2V = 60° 54′$ roth; $\mu = 1{,}564$ roth. Dispersion $\varrho < v$. Dichte 1,601. Das *traubensaure Thalliumoxydul* ist bereits von Lamy und Descloizeaux[1]) untersucht und als dimorph erkannt worden. Wyrouboff erhielt monokline Krystalle vom Axenverhältnisse $a : b : c = 0{,}5305 : 1 : 1{,}7310$ mit $\gamma = 90° 27′$. Beobachtete Flächen: (001), (100), (250), (458), (101), ($\bar{1}$01), (252), ($\bar{2}$52) und (251); beobachtete Winkel: (250) : (250) = 69° 24′, (001) : (250) = 90° 15′, (101) : (100) = 118° 18′. Spaltbarkeit vollkommen nach (101). Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene; die positive, spitze Bissectrix macht einen Winkel von 94° 50′ mit einer Normalen auf (001) und von 5° 23′ mit einer solchen auf (100). $2V = 88° 30′$ roth; $\mu = 1{,}800$ roth. Die Dichte beträgt bei 15° 4,803. Obschon nun beide Salze nach dem Krystallsystem, dem Axenverhältniſs und der Gröſse des Neigungswinkels der allgemeinen Ansicht nach isomorph sind, so krystallisiren sie doch im eigentlichen Sinne nicht zusammen, welches indeſs durch ihre sehr erheblich verschiedene Löslichkeit erklärt wird. Krystallisirt man sie derart, daſs man nur wenig Substanz von beiden Salzen nimmt, so erhält man einerseits Krystalle, welche 17,43 bis 18,19 resp. 32,96 Proc. Thalliumsalz enthalten und mehr in der Form des Ammoniumsalzes erscheinen, oder solche, die 4,4 und 10,6 Proc. Ammoniumsalz einschlieſsen und die Form des (gewöhnlichen, obigen) Thalliumsalzes zeigen. — *Weinsaures Ammonium* ist seinerzeit von Rammelsberg[2]) u. A. krystallographisch bestimmt worden. — Neutrales *weinsaures Thallium-*

---

[1]) JB. f. 1867, 255. — [2]) JB. f. 1855, 473; Grailich, JB. f. 1858, 281; wo statt ameisensaures Ammon zu lesen ist: weinsaures Ammon (vergl. JB. f. 1859, 286).

oxydul soll nach Lamy und Descloizeaux[1]) mit $^1/_2 H_2O$ krystallisiren, welches aber von Wyrouboff niemals beobachtet werden konnte. Es ist wie das Ammoniumsalz monoklin; Letzterer fand $a : b : c = 0{,}5738 : 1 : 1{,}6844$; $\gamma = 93^0 17'$; beobachtete Flächen: (100), (120), (101), ($\bar{1}$01), (141) und ($\bar{1}$41); beobachtete Winkel: (120) : (120) = 130° 9′ (101) : (100) = 122° 18′ ($\bar{1}$01) : (100) = 117° 22′. Das Salz besitzt keine Spaltbarkeit; die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrieebene; die spitze negative Bissectrix macht einen Winkel von 11° mit einer Normalen auf (100) sowie von 51° 38′ mit einer solchen auf ($\bar{1}$01); es zeigt eine äufserst energische Doppelbrechung. Die Dispersion ist beträchtlich; $2H = 59^0 30'$ roth sowie. 64° blau (beim *Ammoniumsalze* sind die optischen Axen der Symmetrieebene parallel; $2H = 42^0 38'$). Die Dichte beträgt 4,740. Diese Tartrate krystallisiren mit grofser Leichtigkeit zusammen und zwar mit den Flächen des Ammoniumsalzes, welches auch (wie demnach der Mischkrystall) Spaltbarkeit nach (001) besitzt. Der Gehalt an Thalliumsalz wurde zu 10,3 resp. 75,8, resp. 88,7 Proc. gefunden, ohne dafs deshalb die Krystallstructur sich änderte. — Obige Beispiele geben Wyrouboff Veranlassung, sich über die Unvollständigkeit der Definition des *Isomorphismus* zu ergehen, wonach die verlangten, sogenannten ähnlichen Formen in viel zu weiten Grenzen schwankten, dass die Zulassung der „labilen“ Modificationen unvernünftig sei, und dass die Mitscherlich'schen Erkennungszeichen des „Zusammenkrystallisirens in allen Verhältnissen“ ebenfalls unzutreffend sei.

S. Rideal[2]) untersuchte die Beziehungen von *isomorphen Körpern* zu ihrem *specifischen Volumen*. Er fand für *arsenige Säure* und *Antimontrioxyd*, welche in Octaëdern wie in Prismen krystallisiren, folgende Zahlen, welche Ihm zeigten, dafs 1) die Differenz in dem specifischen Volumen der zwei Modificationen der arsenigen Säure mit derjenigen für Antimonoxyd eine ähnliche sei; 2) die Differenz zwischen dem specifischen Volumen der Octaëder der beiden Verbindungen gleichfalls eine ähnliche

---

[1]) JB. f. 1868, 253 f. — [2]) Ber. 1886, 589.

sei wie diejenige zwischen den Prismen; sowie 3) diese Differenzen sämmtlich gegenüber dem specifischen Volumen sehr kleine Werthe darstellen:

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	As_2O_3	Sb_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3
Octaëder	3,706	5,26	53,4	54,7
Prismen	4,00	5,57	49,5	51,5

Aehnliche Gesetzmäſsigkeiten fand Er, wie aus nachstehenden Zahlen erhellt, zwischen den zwei (zweiaxigen und dreiaxigen) Modificationen des *Zinnoxyds* (*Zinnstein* und künstliches Zinnoxyd) und der *Titansäure* (*Anatas* und *Brookit*):

	Spec. Gewichte		Spec. Volumina	
	SnO_2	TiO_2	SnO_2	TiO_2
Zweiaxig	6,7	3,89	22,4	20,57
Dreiaxig	6,72	4,03	22,3	19,8

Hieraus würde ferner zu schlieſsen sein, daſs *isodimorphe* Substanzen in ihren specifischen Volumen nicht identisch, sondern nur analog sind.

F. Herrmann [1]) berichtete eingehend [2]) über *Mischkrystalle* aus *Chinondihydro-p-dicarbonsäure-Aethyläther* [3]) und *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* [4]), von welchen Estern der erstere für sich im rhombischen, letzterer im asymmetrischen System krystallisirt. Die zu gleichen Molekulargewichtsmengen gemischten und sodann aus Aether zur Krystallisation gebrachten Substanzen enthielten Mischkrystalle sowohl des asymmetrischen als des rhombischen Systems; wurden dagegen einerseits 8 Theile Succinylobernsteinsäureäther mit 1 Theil Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther krystallisirt, so beobachtete Er eine einheitliche asymmetrische, sowie bei Anwendung von 1 Theil des ersteren und 2 Theilen des letzteren Esters eine einheitliche rhombische Krystallisation. Sämmtliche asymmetrische Mischkrystalle (selbst aus nicht einheitlichen Krystallisationen) schmolzen bei 124,5°, sämmtliche rhombische Krystalle bei 127°, wodurch, abgesehen von dem

---

1) Ber. 1886, 2235. — 2) Dieser JB.: aromatische Säuren. — 3) JB. f. 1882, 895; siehe auch JB. f. 1883, 1061 (Anm. 3) und 1113 (Chinondihydrürdicarbonsäure-Diäthyläther). — 4) JB. f. 1875, 536; auch JB. f. 1883, 1112, 1113.

oben bestimmten Verhältniſs, die unveränderte quantitative Zusammensetzung derselben dargethan ist. Nicht nur aus Aether, sondern auch aus anderen Lösungsmitteln erhält man die gleichen Mischkrystalle, je nach der Zusammensetzung des Gemisches in einer der beiden oder in beiden Formen. Um die Mischkrystalle sogleich von den gleichgestalteten der einfachen Componenten zu unterscheiden, bedient man sich des Eisenchlorids, welches mit einer alkoholischen Lösung von Succinylobernsteinsäureäther eine intensiv kirschrothe, in einer solchen von Chinondihydro-p-dicarbonsäureäther eine, und zwar weniger intensive blaugrüne Färbung hervorbringt.

O. Lehmann[1]) erörterte in Seinen *mikrophysikalischen Untersuchungen*, von welchen der erste Theil an den entsprechenden Stellen der organischen Chemie besprochen werden wird, Allgemeines über folgende krystallographische Gegenstände: *Mischkrystalle.* Von diesen erhielt Er 1) solche von *Chlorammonium* mit *Roseokobaltchlorid*, und 2) solche von *salpetersaurem Ammon* mit *salpetersaurem Roseokobaltchlorid*, beide durch Zusetzen der Roseokobaltsalze zu den entsprechenden heiſs gesättigten Lösungen der Ammonsalze. Die Mischkrystalle des Chlorides zeigen anfangs rosenrothe Würfel, welche indeſs sehr bald zu schiefen parallelliegenden mit sehr unregelmäſsig gewölbten oder ausgehöhlten Flächen anwachsen. Die „Mischkrystalle“ der Nitrate scheinen keine zu sein, da beim Abkühlen neben den regulären Formen des salpetersauren Ammons groſse dünne, sehr schwach gefärbte Blätter, wesentlich aus letzterem bestehend, auftraten. — In Bezug auf die Arbeiten von Mallard[2]) betreffend die stabile und labile Art der Krystallform ist Er ferner der Ansicht, daſs eine *Zwillings*bildung durch Wärme nicht möglich sei. — Versuche über künstliche Färbungen von *Krystallen* (mit Anilin) ergaben, daſs farblose Krystalle sich auch farblos aus den dunklen Lösungen ausschieden, so lange, bis der Farbstoff in Tröpfchen sich ablagerte; in diesem Falle wurde er vom Krystall umwachsen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 389 bis 410; vergl. JB. f. 1883, 2 ff. — [2]) JB. f. 1883, 9; f. 1884, 3.

und fand sich danach in grober Vertheilung in diesem vor. Eine gleichmäfsige Färbung liefs sich nicht erhalten. — In einem den früheren ergänzenden Aufsatz über das *Krystallwachsthum*[1]) und die *Trichitenbildung*[2]) plaidirte Er für die Annahme einer besonderen *Krystallisationskraft* gegenüber den anderen Molekularkräften. — Indem Er sodann sich über *Siede-* und *Krystallisationsverzüge* erging, brachte Er erstere mit letzteren in Beziehung. Wenn man fortgesetzt die Luft aus einem Apparate, in welchem das Sieden von *Flüssigkeiten* vor sich geht, entfernt, so können sehr hohe Siedeverzüge hervorgebracht werden; so dafs z. B. in einer kleinen Glaskugel von 6 mm Durchmesser *Schwefelkohlenstoff* bis auf 200° erhitzt werden konnte, ohne dafs Sieden eintrat. Dafs nun oberhalb dieser Temperatur die Flüssigkeit ins Sieden gerieth, erklärte Er durch die Annahme, dafs sich bei 200° die Luft nur an einzelnen Punkten auszuscheiden beginne. Dafs aber dieses vor sich gehen könne, erklärte Er durch die weitere Annahme, dafs an solchen Orten eine gröfsere Anzahl Luft- oder Dampfmoleküle (etwa 100) zusammenstofsen. Dieses Zusammentreffen innerhalb der Flüssigkeitsmoleküle dürfte im Allgemeinen sehr selten sein und in Folge dessen eine Dampfblase sich in der Regel erst nach längerem Warten bilden können und umgekehrt ein Siedeverzug nach längerem Warten von selbst verschwinden. Von obigen Betrachtungen ausgehend, erklärte Er nun auch die Bildung einer *übersättigten Lösung* resp. den *Krystallisationsverzug* in einer solchen und betrachtet demzufolge die Aufhebung der Uebersättigung (natürlich bei Abschlufs der Luft, ohne Berührung mit einem Krystall u. s. w.) als bedingt durch das Zusammentreffen einer gröfseren Zahl der Moleküle des in der Flüssigkeit vertheilten festen Körpers an einem Punkte der Lösung. — Im Uebrigen berichtete Er allgemein noch über folgende, mit obigen Untersuchungen theilweise zusammenhängende Beobachtungen, die indefs hier nur erwähnt werden können: *Mikrophotographie* chemischer Präparate; Vorwärmen und Conserviren von Präparaten; Oberflächenspannung und Lichtreflexion

---

[1]) JB. f. 1877, 4 ff. — [2]) JB. f. 1883, 5.

an *Schlieren*; **Aenderung** der *Löslichkeit* durch *Druck* und kritische **Umwandlungsproducte**; *Farbstoff*absorption durch quellbare Körper; **Löslichkeit an** verschiedenen *Krystall*flächen (die sich als nicht ungleichmäfsig herausstellt); Steighöhen in mikroskopisch engen *Capillaren* (welche bis zu 5 atm. Druck anwächst); mikroskopische Bestimmung der *Dampftension*, der *thermischen* Ausdehnung von *Flüssigkeiten*, der *Compressibilität*, der Elasticität von *Krystallen*; ferner über flüssige *Kohlensäure* als *Druck*erzeuger, sowie eine nichtmetallische, aber metallisch (d. i. *wärme-*) *leitende Flüssigkeit*. Als letztere erwies sich *Eisenoxyduloxyd*. — Endlich erwähnte Er noch (was, obschon nicht hierher gehörig, im Anschlufs an obige Arbeiten besprochen werden mag) zwei Erscheinungen, von denen die eine die *Dissociation* des *Magnesium-Platincyanürs* [1]) in wässeriger Lösung, die andere die Krystallisation blauer Krystalle aus einer kaum gefärbten Lösung betraf. Wenn man die rothen ($7 H_2O$ enthaltenden) Krystalle des Cyanürs in gesättigter Lösung erhitzt, so verwandeln sie sich in die wasserärmeren (mit $5 H_2O$) gelben (durch Farbänderung der Lösung bemerkbar), während nach dem Erkalten die Farbe der rothen wieder erscheint. Erhitzt man bei Gegenwart von Alkohol, so wird die Lösung farblos (Bildung der Verbindung mit $2 H_2O$). Die Krystallisation blauer Krystalle aus kaum gefärbter Lösung erhält man mittelst *Anilin-Kobaltchlorür* derart, dafs man ein Tröpfchen Anilin und ein wenig Alkohol mit Kobaltchlorür in gesättigter Lösung zusammenbringt resp. erkalten läfst. Die Krystalle sind gewöhnlich sphärolithisch verzweigt.

Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.

Berthelot [2]) schrieb eine gröfsere Abhandlung: über die *Chemie der Egypter*, welche wesentlich als Ergänzung zu seinem,

---

[1]) Vergl. JB. f. 1870, 201. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 9, 5 bis 65.

schon kurz besprochenen [1]) Werke dient. Wesentlich werden darin die Vorschriften des früher in Theben aufbewahrten 9. *Papyrus* egyptischen Ursprungs, sowie diejenigen des 10. Leidener Papyrus besprochen und erläutert, welcher letztere 111 Capitel für die Bereitung, Reinigung und das „Tingiren" der Metalle sowie über ihre Eigenschaften besitzt. Auch die Recepte des Pseudo-Democrits über die Goldbereitung werden darin aufgeführt.

Ch. E. Munroe [2]) veröffentlichte eine Schrift: Index für die Literatur der *Explosivstoffe*. — H. C. Bolton [3]) kritisirte die Abkürzungen der gebräuchlichen *Journale*, welche, wie zugegeben werden kann, weder einheitlich sind noch einer bestimmten Richtschnur folgen.

H. C. Bolton [4]) hat vor der New Yorker Akademie der Wissenschaften einen eingehenden Vortrag über die neueren *Fortschritte in der Chemie* gehalten, in welchem theoretische Lehren und Hypothesen ebenso wie die praktischen Entdeckungen auf dem gesammten Gebiete unserer Wissenschaft besprochen werden und daneben auch statistische Angaben über die internationalen chemischen Gesellschaften sich finden.

Die *„Schwingungsknoten-Theorie"* von N. M. Teplow [5]) ist nunmehr [6]) in einer zweiten Lieferung erschienen, in welcher die Erscheinungen der *Hydratation* sowie der *Krystallisation* besprochen werden.

In einem Aufsatze von Colson [7]) über einige Beziehungen zwischen *Chemie* und *Physik* stellte Dieser zunächst ein paar Gesetzmäfsigkeiten zwischen *Dichte* (D) und *spec. Wärme* (C) bei *Xylolderivaten* fest. Für die *isomeren p-Xylylenbromide, -chloride* und *-tetrachloride* constatirte Er, dafs das Product $D.C$ eine ziemlich gleiche Zahl vorstelle:

---

[1]) JB. f. 1885, 4. — [2]) Baltimore, J. Friedenwald. 1886. — 42 Seiten. — [3]) Appendix to report of committee of indexing chemical Literature; 1886. — [4]) Recent progress in chemistry; reprinted from the Transactions of the New York Academy of Sciences 5, No. 6. — [5]) JB. f. 1885, 4. — [6]) St. Petersburg 1886, 136 Seiten. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 46, 2.

Xylylenbromide	*D* bei 0⁰	sp. W. zwischen 0 u. 50⁰	*D.C*
aus p-Xylol	2,012	0,180	0,362
„ o-Xylol	1,988	0,183	0,363
„ m-Xylol	1,959	0,184	0,360
Xylylenchloride			
aus p-Xylol	1,417	0,282	0,399
„ o-Xylol	1,393	0,283	0,395
Xylylentetrachloride			
aus p-Xylol	1,606	0,242	0,393
„ o-Xylol	1,601	0,240	0,390

Ferner stellte Er fest, daſs die (obigen?) *Isomeren* unter einem bestimmten Druck den gleichen *Ausdehnungscoëfficienten* besitzen; und da nach Moutier[1]) bei Körpern, welche unter gleichem Druck und Volum gleichen Ausdehnungscoëfficienten haben, auch das Product aus specifischer Wärme und Dichte constant ist, so kann man folgern, daſs die Stellungsisomeren auch den gleichen Ausdehnungscoëfficienten bei constantem *Volum* zeigen. Sodann schloſs Er, ausgehend von der Betrachtung, daſs die absolute chemische Energie (*Affinität*), wobei also die Körper in einer Temperatur sich befinden, in welcher die Wärmeenergie gleich Null ist (beim absoluten Nullpunkt?), eine Function der Masse und der Entfernung sei — daſs, wenn nunmehr die einzelne Masse (bei den *Isomeren*) ebenfalls gleich sei, lediglich die relative Entfernung (Stellungsisomerie) bei der Affinität in Betracht komme. Würde demnach das Paraderivat als dasjenige betrachtet werden, in welchem die Substituenten dem Kerne näher ständen als bei dem Orthoderivat, so würde die Arbeit der Trennung, z. B. des Chlors vom Kern, in der Parareihe gröſser als in der Orthoreihe sein und in Folge dessen das *Wärmeäquivalent* gröſser für die Para- als für die Orthoderivate. Da nun ferner die Körper, in welchen die Substituenten am meisten angenähert sind, auch die gröſsere *Dichte* besitzen werden, so wird von zwei Stellungsisomeren diejenige mit gröſserer Dichte die gröſste *Bildungswärme* zeigen und, weil oben (für die Halogenderivate des Xylols wenigstens) nachgewiesen ist, daſs das Product aus specifischer Wärme und Dichte für zwei Isomere das gleiche ist, so folgt

---

[1]) Dieser JB.: Thermochemie.

daraus, dafs diejenige Verbindung, welche die kleinste *specifische Wärme* besitzt, auch die gröfste Bildungswärme hat. Aus Vorstehendem läfst sich für die Darstellung isomerer *Benzolderivate* folgende praktische Lehre ziehen. Da die Menge der entbundenen Wärme bei einer Einwirkung ungefähr ein Mafs ist für die Affinität und diese für die Ausbeute der einzelnen Isomeren mafsgebend ist, so kann letztere berechnet werden gemäfs der Gleichung $L - L' = f(d - d') = f(C' - C)$, in welcher L die Bildungswärme, d die Dichte, C die specifische Wärme unter constantem Druck einer Verbindung L', d', C' die analogen Gröfsen einer isomeren bedeuten. Da nun die specifische Wärme mit der Temperatur (T) wechselt, so ist zu setzen: $L - L' = f(d - d', T)$, sowie als einfache Annäherungsgleichung $L - L' = K . T(d - d')$, wenn K eine Constante ist. Für *Flüssigkeiten* ist sodann noch zu merken, dafs die latente *Schmelzwärme* eine Function der Volumänderung vom festen zum flüssigen Zustande, und daher die Dichte im flüssigen Zustande durch die latente Wärme, d. h. durch eine andere Ursache als die Affinität, beeinflufst ist; es mufs also häufig unmöglich sein, bei Flüssigkeiten die Anwesenheit von Isomeren zu constatiren. — Nach Obigem ist es nunmehr erklärlich, weshalb bei der Bildung der Xylole das *m-Xylol* in vorwiegender Menge entsteht, nämlich deshalb, weil seine specifische Wärme die geringste unter den Isomeren ist; einen analogen Grund hat die vorwiegende Entstehung von *p-Xylylenbromid* aus käuflichem Xylol, darin beruhend, dafs den erörterten Affinitätsverhältnissen gemäfs das Brom leichter ein Para- als ein Ortho- oder Metaderivat bildet.

S. v. Wroblewski[1]) veröffentlichte eine Abhandlung: über die Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem *gas*förmigen und dem *flüssigen* Zustand der Materie durch die *Isopyknen*, welche eingehender zu besprechen hier nicht der Ort ist, da sie sich mit rein theoretisch-physikalischen Ableitungen befafst. Es sind darin die Versuche von Amagat[2]), Jamin[3]), Cailletet[4])

---

[1]) Ann. Phys. (2) 29, 428. — [2]) JB. f. 1879, 70; f. 1880, 62, 63; f. 1882, 55; f. 1883, 73. — [3]) JB. f. 1883, 73. — [4]) JB. f. 1882, 117, siehe auch Cailletet und Hautefeuille, JB. f. 1881, 45 f., 54.

und namentlich Andrews[1]) einer besonderen Kritik unterzogen.

C. Laar[2]) hat Seine[3]) Hypothese der *wechselnden Bindung* (Möglichkeit mehrerer *Structurformeln* für die gleiche chemische *Verbindung*) nunmehr etwas weiter und präciser entwickelt. Die von Ihm supponirte Anschauung (welche, wie bereits erwähnt, schon in der ursprünglichen Dalton'schen Atomenlehre enthalten ist) der verschiedenen Ruhelagen für ein bestimmtes atomistisches System nennt er *Tautomerie*, und somit Substanzen, in welchen derartige zeitweilige Verschiedenheiten der Atomstructur angenommen werden können, tautomere Verbindungen. Dieselben lassen sich nach Ihm wesentlich auf zwei Typen, nämlich den der *Triaden* und den der *Dyaden*, zurückführen, von denen sich ersterer Typus charakterisirt durch eine Reihe von drei (oder auch fünf oder sieben) mehrwerthigen Atomen, welche durch eine abwechselnd einfache oder doppelte Bindung zusammengehalten werden, und wobei nur die endständigen Atome mit Wasserstoff verbunden sind, während beim Typus der Dyaden das Wasserstoffatom abwechselnd an nur zwei mehrwerthige Atome sich heftet. Endlich führte Er auch gemischte Typen (von Dyaden und Triaden) und zwar allgemein von ringförmig geschlossenen Atomgruppirungen ein und stellte für sämmtliche Typen eine Reihe von Beispielen (bekannter Verbindungen) auf, welches näher auszuführen indeſs hier nicht der Ort ist.

J. D. van der Plaats[3]) empfiehlt, allgemeinen Betrachtungen und Ableitungen zufolge, die hier nicht angeführt werden können, für *Wägungen* die Combination der *Gewichte*: 1, 2, 3, 5. Mit Hülfe dieser (resp. den Decimalen oder Zehnfachen in g) können nicht nur sämmtliche Zahlen dargestellt werden, sondern sie hat auch den Vorzug, daſs 1. die Anzahl der Gewichte so klein als möglich ist und 2. die Operationen der Wägung möglichst wenig Zeit absorbiren. Auch ist es bei dieser An-

---

[1]) JB. f. 1870, 25 ff.; f. 1875, 28; f. 1876, 38. — [2]) Ber. 1886, 730 bis 741. — [3]) JB. f. 1885, 6. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 5, 215 (Ausz.)

ordnung nicht möglich, dafs zwei Gewichte von gleichem Werthe der Wage aufliegen.

In einigen sehr lesenswerthen Aufsätzen hat Th. Carnelley[1]) Betrachtungen über die Ursachen des *periodischen Gesetzes* veröffentlicht. Da die Eigenschaften der *„Elemente“* sich als denjenigen der *Kohlenwasserstoffradicale* gänzlich analog herausstellen, so werden dieselben mindestens eine Verbindung von zwei einfacheren Körpern repräsentiren. Da ferner (bedingt durch den vierwerthigen Kohlenstoff) die Bindung mit Wasserstoff der einzelnen Radiale aufsteigt bis 4, resp. absteigt bis 1, mufs die Periodicität in sogenannten Octaven eintreten, wie sie thatsächlich in dem periodischen System vorhanden ist. Die an- und absteigende *Valenz* ist in gleicher Weise erklärt und endlich auch das Atomgewicht der einzelnen Körper selbst, welches sich mit den einzelnen Kohlenwasserstoffradicalen identisch oder doch nahezu identisch erweist. Er ist endlich der Ansicht, dafs die metallischen „Elemente“ zusammengesetzt sind aus Kohlenstoff und dem *(Licht)äther*, welchem letzteren er den damit angestellten Berechnungen zufolge das Atomgewicht —2 giebt; die drei Urelemente wären dann Kohlenstoff, Wasserstoff und Aether.

J. E. Reynolds[2]) erläuterte eine Zeichnung, die Er als Hülfsmittel für die Demonstration des *periodischen Gesetzes* in Vorlesungen benutzte. Die dabei besprochenen Eigenthümlichkeiten des letzteren enthalten nichts Neues. Für die Erläuterung der Gesetzmäfsigkeit stellte Er die Reihen nach steigendem Atomgewichte nicht in horizontaler, sondern in verticaler Anordnung auf und zwar ansteigend von unten nach oben. — Hierzu bemerkte W. Spring[3]), dafs Er diese Methode bereits seit längerer Zeit für Vorlesungen ausgearbeitet habe und danach demonstrire.

Aus einem längeren Aufsatz von F. Urech[4]) über die Grundformel der *chemischen Reactionsgeschwindigkeit*[5]), welcher

---

[1]) Chem. News 53, 157, 169, 183, 197. — [2]) Chem. News 54, 1; Monit. scientif. [3] 16, 1283. — [3]) Ber. 1886, 3092. — [4]) Ber. 1886, 1700. — [5]) Siehe z. B. Berthelot und St. Giles, JB. f. 1861, 591; f. 1862, 386; Guldberg u. Waage, JB. f. 1879, 22 f.; Urech, JB. f. 1885, 14 f. Potilitzin, JB. f. 1881, 12 ff.; f. 1882, 11 f.; f. 1883, 13.

im Uebrigen auszugsweise nicht gebracht werden kann, ist wesentlich hervorzuheben, dafs folgende, von verschiedenen Forschern für einfache Reactionen zweier Ingredienzien abgeleitete Grundgleichungen, wenigstens 1) und 3), nicht völlig genügen, sondern durch die nachfolgenden zu ersetzen sind. Diese (Differenzial-) Gleichungen beziehen sich auf zwei Fälle: 1) reactionsäquivalente Mischung, 2) geringer Ueberschufs des einen Ingredienzes und 3) grosser Ueberschufs desselben: 1) $d\bar{u}/dt = ku^2$ resp. $kt = (u_0 - u)/(u_0 . u) = u/(u_0 . u)$; 2) $du/dt = ku . v$ resp. $Kt = log\ nat\ (u_0/u . v/v_0)$ und 3) $d\bar{u}/dt = ku$ resp. $kt = log\ nat\ (u_0/u)$. Diese Gleichungen stehen zu einander ohne Vermittelung, obschon von einem grofsen Ueberschufs des einen Ingredienzes eine *continuirliche* Abnahme bis zu der reactionsäquivalenten Mischung und hierauf relative stetige Zunahme des anderen Ingredienzes stattfindet; es sind daher die Integralformeln von so überaus verschiedener Form nicht naturgemäfs. Aufserdem ist Gleichung 1) ungenau und Gleichung 3) unvollständig, da sie, obschon für den Umsatz zweier Ingredienzien aufgestellt, dennoch nur eines davon enthält. Demzufolge sind Gleichung 1) und 3) umzuformen, so dafs die sämmtlichen nunmehr lauten:

$$\text{I.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . (u^1 + \varDelta u^1) \text{ resp. } Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{u^1 + \varDelta u^1}{u_0^1 + \varDelta u^1}\right),$$

$$\text{II.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . v \qquad \text{„} \quad Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{v}{v_0}\right),$$

$$\text{III.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = ku . \infty u^1 \qquad \text{„} \quad Kt = log\ nat \left(\frac{u_0}{u} \cdot \frac{u + \infty u^1}{u_0 + \infty u^1}\right).$$

Hierin bezeichnet ∞ einen sehr grofsen, $\varDelta$ einen minimalen Ueberschufs, v ein Ingredienz sowohl von anderer Art als u, als auch in nicht reactionsäquivalentem Verhältnifs damit angewendet; u^1 eine mit u reactionsäquivalente Menge Ingredienz, die, wenn auch nicht ungleicher Art, so doch von etwas abweichendem dynamischem Charakter; im letzteren Sinn kann schon ein minimaler, über das Reactionsäquivalent hinausgehender Betrag wirken, weshalb der Gleichung I. eben der Differenzialwerth $\varDelta u^1$ hinzugefügt wurde. Die Abänderung von Gleichung 3) in Gleichung III.

hat wenig praktischen Werth, da der Quotient $(u + \infty u^1)/(u_0 + \infty u^1)$ sich um so mehr der Einheit nähert, je gröfser ∞u^1 gegenüber u und u_0 ist. Es lassen sich nun die Gleichungen I., II., III. in ein gemeinsames Differenzial resp. in ein gemeinsames Integral zusammenfassen, wonach man hätte:

$$\text{IV.} \quad \frac{d\bar{u}}{dt} = ku \cdot \int_0^\infty du^1 \text{ und } Kt = \log nat \left[\frac{u_0}{u} \left(\frac{u^1 + \sum_0^\infty \Delta u^1}{u_0^1 + \sum_0^\infty \Delta u^1} \right) \right].$$

J. J. Hood[1]) behandelte die sogenannte „Theorie der *fractionirten Fällung*", d. h. Er suchte vom allgemein theoretischen Standpunkte aus die *Verwandtschaftsgröfsen* zu messen, mit Hülfe welcher ein Gemisch ähnlicher Salze durch die gleiche Base in verschiedene Mengen der einzelnen Componenten zersetzt resp. von ihr ausgefällt wird. Hierfür führte Er eine Art von Affinitätscoefficienten oder vielmehr eine Gröfse (ε) ein, welche den Widerstand angiebt, welcher von dem Metalloxyd der „stärkeren", es abscheidenden Base entgegengesetzt wird. Dieser Widerstand ist eine Function der Zeit (t), denn nicht nur wird von einem Metalloxyd weniger ausgefällt, wenn ε grösser ist, sondern auch, wenn dies für t statt hat, da ein Salz um so schwieriger zu zersetzen ist, je langsamer die Base desselben aus der Lösung sich abscheidet. Nennt man also zwei in Lösung befindliche Salzmassen A und B sowie das Fällungsmittel (die Base) C und nimmt man an, dafs die ausfallenden Massen von Oxyd x und y proportional der Zeit sind, in welcher sie entstehen, so lassen sich die Differenzialgleichungen aufstellen: $dx/dt = 1/\varepsilon . (A - x)(C - p - q)$, sowie die correspondirende $dy/dt = 1/\varepsilon' . (B - y)(C - p - q)$, in welchen $A - x$ resp. $B - y$ die unveränderten Salzreste bedeuten und der Ausdruck $C - p - q$ der Rest ist, welcher von dem Fällungsmittel verbleibt, da für die Bildung von x davon eine bestimmte Menge $= p$ und für y eine andere $= q$ verbraucht wurde. Da nun $p = \alpha x$ und $q = \beta y$ gesetzt werden kann, die ganze Masse

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 119.

des zur Fällung verbrauchten Mittels mithin gleich $A\alpha + B\beta$ ist, wenn $C = \frac{A\alpha + B\beta}{\lambda}$ ist, so kommt

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\varepsilon}(A - x)\left[\left(\frac{A}{\lambda} - x\right)\alpha + \left(\frac{B}{\lambda} - y\right)\beta\right] \text{ und}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\varepsilon'}(B - y)\left[\left(\frac{A}{\lambda} - x\right)\alpha + \left(\frac{B}{\lambda} - y\right)\beta\right].$$

Es verhält sich mithin $dx/dt : dy/dt = {}^1/\varepsilon\,(A - x) : {}^1/\varepsilon'\,(B - y)$ oder $(A - x)^\varepsilon = F(B - y)^{\varepsilon'}$, und da ebenso $A^\varepsilon = FB^{\varepsilon'}$, so resultirt die Gleichung

$$\left(1 - \frac{x}{A}\right)^\varepsilon = \left(1 - \frac{y}{B}\right)^{\varepsilon'}; \text{ woraus folgt } \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\log\left(1 - \frac{y}{B}\right)}{\log\left(1 - \frac{x}{A}\right)}.$$

Letzterer Ausdruck giebt also die Menge der entstandenen Präcipitate, x und y, an, in Ausdrücken ihrer basischen Kräfte. Erweist sich bei einem Versuche $\varepsilon = n\varepsilon'$, so zeigt dies an, dafs, in dem Mafse als n wächst, die Neigung von B, sich im Niederschlage anzuhäufen, grösser wird; wächst n mit der Temperatur, so würde in Folge dessen bei der fractionirten Fällung zur Gewinnung der einen resp. der anderen Substanz die Temperatur zu steigern resp. zu verringern sein.

Ist der Bruch ε/ε' nur wenig von der Einheit verschieden, so wird die Trennung zweier entsprechender Verbindungen eine äufserst mühselige; in dem aufserordentlichen Falle, in welchem $\varepsilon = \varepsilon'$ wäre, wäre eine Trennung überhaupt unmöglich und es würde mithin die complexe Natur einer Substanz auf diesem Wege aufzufinden gleichfalls unmöglich sein. Dafs wirklich solche Vorkommnisse existiren, beweist eine Untersuchung von Mills und Bicket[1]), nach welchen eine Trennung von *Nickel-* und *Mangansulfat* durch Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu bewirken ist; sowie ferner eine ähnliche von Mills und Smith[2]), welche die Aequivalenz von *Kobalt-* und *Nickelsulfat* zum Gegenstande hatte. Mit der Gleichheit oder

[1]) JB. f. 1882, 10 f. — [2]) JB. f. 1879, 266.

Aehnlichkeit des Atomgewichts von Nickel, Kobalt u. s. w. haben diese Eigenthümlichkeiten nichts zu thun, da trotz der Ungleichheit der Atomgewichte von Samarium, Didym und Lanthan die Trennung dieser Körper eine überaus mifsliche ist[1]).

de Landero und Raoul Prieto[2]) führten in einem Aufsatze über die *chemischen Verbindungsgesetze* aus, dafs, wenn eine chemische Verbindung betrachtet werden könne als hervorgegangen durch Stofs zwischen den Partikeln der Elemente, welche eine Verbindung bilden; dafs, wenn ferner vorausgesetzt werden könne, dafs die Partikel eines jeden Elementes mit einer constanten, für sich charakteristischen Schnelligkeit in Bewegung seien, man die Gleichung aufstellen könne:

$$f = \frac{e e'}{2(e + e')}(v \pm v')^2,$$

in welcher f zunächst die in Calorien ausgedrückte Wärmemenge bezeichnet, welche durch eine Verbindung entwickelt wird und die ein Aequivalent für den Verlust der Energie resp. der lebendigen Kraft vorstellt. e und e' der Gleichung bezeichnen die Aequivalentgewichte der verbundenen Elemente, v und v' die *thermodynamischen Constanten*, d. h. diejenigen für jedes Element constanten Mengen, welche ihren eigenthümlichen Geschwindigkeiten proportional sind. Die Richtigkeit der durch die Gleichung ausgedrückten Gesetzmäfsigkeit wurde dargethan durch die Berechnung von $v \pm v'$ der umgeformten Gleichung:

$$v \pm v' = \sqrt{2 f \cdot \frac{e + e'}{e e'}},$$

mittelst der für einige Metallbromide und -jodide, auch Quecksilberamalgame u. s. w. früher gefundenen Bildungswärmen; aus den derart erhaltenen Zahlen berechneten sie sodann die Constanten v resp. v' für eine Reihe von Elementen, deren Werthe in der folgenden Tabelle, und zwar im Mittel aus mehreren Versuchen, gegeben sind:

---

[1]) Siehe z. B. JB. f. 1880, 294 f. (Marignac), 392 (Auer v. Welsbach); f. 1885, 477 f. — [2]) Compt. rend. 103, 934.

Metalle	K	Na	Hg	Br	J	S	Fl
Calorien . . .	45,221	49,768	9,079	44,171	32,416	47,874	5,223
Metalle	Ag	Cu	Ca	Al	Zn	Pb	Sr
Calorien . . .	12,786	4,999	50,909	48,218	13,073	5,155	37,519

D. Mendelejeff[1]) schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über *Contactwirkung*, der leider im Auszuge nicht wiedergegeben werden kann.

W. Sutherland[2]) schrieb eine lediglich mathematisch-mechanische Abhandlung über das Gesetz der Anziehung zwischen den *Gasmolekülen*, welche übrigens auch im Auszuge nicht wiederzugeben ist.

P. Sabatier[3]) untersuchte bei der *Chromsäure* die Theilung einer *Base* zwischen zwei *Säuren*. Die von Berthelot[4]) gegebenen thermischen Werthe sagen aus, dass die Chromsäure in ihren Salzen nur von der Schwefelsäure, und zwar unter Bildung von Disulfat ausgetrieben wird. Es war deshalb von Interesse zu zeigen, bis zu welchem Grade durch andere Säuren eine *theilweise* Verdrängung stattfindet. Sabatier wendete zu dem Zwecke eine colorimetrische Methode an, indem er sich Normallösungen herstellte, Gemische von Chromat und Dichromat, deren Gehalt an diesen Salzen bekannt war und die mit den Lösungen von Chromat, welche durch Zusatz der nachbenannten Säuren zum Theil in Dichromat übergeführt wurden, colorimetrisch verglichen wurden. Auf die Weise fand Er: *Chlorwasserstoffsäure* giebt eine beinahe völlige Zersetzung, die der Schwefelsäure gleich kommt. Dasselbe gilt von der *Phosphorsäure* und sogar von der *Trichloressigsäure; Essigsäure* dagegen bildete nur 0,835 Aeq. Kaliumacetat und analog verhielt sich *Citronensäure*. Durch *Kohlensäure* wurden 0,615 Dicarbonat gebildet, während *Borsäure* fast keine Einwirkung zeigte (0,925 Aeq. neutrales Chromat blieben unverändert).

H. le Chatellier[5]) veröffentlichte weitere Sätze für das *chemische Gleichgewicht*[6]) und zwar betreffend das Princip der

---

[1]) Ber. 1886, 456. — [2]) Phil Mag. [5] 22, 81 bis 95. — [3]) Compt. rend. **103**, 138; Bull. soc. chim. [2] 46, 294. — [4]) JB. f. 1883, 169. — [5]) Compt. rend. **102**, 1388. — [6]) JB. f. 1885, 17 f.; auch f. 1884, 26.

Aequivalenz. Ausgehend von dem mechanischen Gesetze, das lautet: zwei Kräfte sind einander gleich, wenn sie in Bezug auf eine dritte gleich sind, stellte Er eine chemische Gesetzmäſsigkeit auf: in jedem Gleichgewichtsphänomen bleiben zwei materielle Systeme, welche einem dritten gegenüber äquivalent sind, auch gegenüber einem jeden anderen Systeme äquivalent. Um dies zu erhärten, erinnerte Er daran, dass 1) die Tension des *Wasserdampfes* und der Salz*lösungen* gleich sei bei dem Erstarrungspunkt der letzteren sowie für Eis; 2) die Tension der *Dissociation* des *Chlorhydrats* in Gegenwart von Eis die gleiche sei, wie für die Lösung des Chlors beim Erstarrungspunkt der letzteren. 3) Ist der Coefficient der *Löslichkeit* der gleiche für zwei Hydrate bei ihrem Umwandlungspunkte (? muss wohl heissen dem Punkte der Entwässerung) sowie für den gleichen, festen oder flüssigen Körper bei seinem Schmelzpunkte. 4) Auch die *Zersetzung* der *Salze* durch Wasser gehört hierzu, da die beiden *Antimonoxychloride* nach Seinen Untersuchungen mit einer gleichen sauren Lösung des entsprechenden Antimonchlorids im Gleichgewicht sind bei ihrem Umwandlungspunkte (?). 5) Ferner die Doppelzersetzung der *Salze.* Wenn ein Salz aus einer gesättigten Lösung sich niederschlägt, so stört dieses Präcipitat nicht das Gleichgewicht bei der Umsetzung, da es äquivalent ist seiner gesättigten Lösung. 6) Die Bedingungen des Gleichgewichts werden nicht geändert durch Gegenwart von Körpern, welche die betreffenden Reactionen erleichtern sollen (z. B. durch die Wirkung von anorganischen Säuren bei der Aetherification). — Um obige Gesetzmäſsigkeit zu erläutern, nahm er als Beispiel die vermuthete Zersetzung des *kohlensauren Calciums* durch Wasserdampf gemäſs der Gleichung: $CaCO_3 + H_2O = Ca(OH)_2 + CO_2$. Dieselbe muſs theoretisch ohne Volumänderung vor sich gehen und eine Grenze zeigen, welche unabhängig vom Drucke ist. Bezeichnet man also mit p die Tension der Kohlensäure sowie mit p' diejenige des Wasserdampfes, so ist bei einer gegebenen Temperatur $p/p' = \text{Const.}$ Denkt man sich nunmehr den Druck des Gasgemisches verringert bis zum Augenblicke, wo die Tension der Kohlensäure gleich wird der Disso-

ciationstension P des Calciumcarbonats, so erfordert das Gesetz der Aequivalenz, dafs bei diesem Augenblicke die Tension des Wasserdampfes im Gemische genau gleich ist der Dissociationstension P' des Calciumhydrats und somit die Gleichung bestehe $p/p' = P/P'$. Nun folgen aber die Tensionen dem Annäherungsgesetze: $log\, P = -\frac{K}{P} + C = -\frac{Q}{0{,}542} \cdot \frac{273}{T} + C$ (I), in welchem Q die Molekularwärme der Zersetzung repräsentirt. Von diesen zwei Gleichungen kann man in Bezug auf die in Rede stehende Zersetzung ableiten:

$$log\, \frac{p}{p'} = -\frac{K-K'}{T} + C-C' = -\frac{Q-Q'}{0{,}542} \cdot \frac{273}{T} + C-C' \quad \text{(II)}.$$

Die Constanten K und C der Gleichung (I) lassen sich leicht mit Hülfe der Dissociationstensionen für Calciumcarbonat berechnen und ebenfalls läfst sich die gleiche Berechnung für das Calciumhydrat machen. Bei 100° ist hiernach die Dissociationstension des Carbonats gleich einer 10 milliardenstel Atmosphäre und diejenige des Hydrats gleich einer millionstel. Man hat daher für 100° die Gleichung $\frac{p}{p'} = \frac{10^6}{10^{10}} = \frac{1}{10\,000}$. Das Experiment bestätigte die obigen Voraussetzungen. Kocht man in einem Kühler, dessen Ableitungsrohr abgeschlossen ist, kohlensaures Calcium mit Wasser, so tritt in Gegenwart von Calciumhydrat resp. von gesättigtem Kalkwasser Entwickelung von Kohlensäure ein, welche mittelst Kalkwasser leicht zu erkennen ist.

In einem Aufsatze, betitelt: Ueber die *absolute Neutralität*, plädirt J. R. Duggan [1]) dafür, nicht Lackmus oder andere Indicatoren (da bekanntlich eine Reihe chemisch neutral zu betrachtender Salze alkalisch oder sauer reagiren) zur Messung anzuwenden, sondern den invertirenden Einflufs auf Rohrzucker festzustellen, welcher nach Ostwald [2]) proportional den Affinitätscoefficienten der Säuren ist. Ausgehend von 150 mg Essigsäure, gegenüber deren Wirkung diejenige der übrigen Säuren relativ gemessen wurde, und welche chemisch durch 100 mg Natriumhydrat neutralisirt werden,

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 211; Chem. News 54, 68, 80. — [2]) JB. f. 1884, 20 ff.

fand Er folgende Werthe derselben, welche den gleichen invertirenden Effect wie 150 mg Essigsäure ausübten. Neben den Aequivalenten NaOH in Milligrammen sind noch diejenigen Mengen NaOH angegeben, welche den in Klammern beigefügten Säuremengen entsprechen, sowie die entsprechenden Verhältnifszahlen in Procenten:

Säuren	Inversion des Rohrzuckers		Aeq. NaOH in Milligramm für die in Klammern beigefügten Mengen Säure	Verhältnifs in Procent
	Betrag in Milligramm	Aeq. NaOH in Milligramm		
1) einbasische:				
Ameisensäure	13,8 (14,4)	12	12,5	104
Essigsäure	150 (150)	100	100	100
Propionsäure	255 (246)	138	133	96,4
Isobuttersäure	286 (273)	130	124	95,4
Milchsäure	26,1 (27)	11,6	12	103
Benzoësäure	85 (82,4)	27,9	27	96,4
Phenylessigsäure . . .	125 (129)	37,3	38	102
2) zweibasische:				
Oxalsäure	3,71 (6,3)	3,3	5,6	169
Bernsteinsäure	66,4 (109)	45	74	164
Brenzweinsäure	57,8 (99)	35	60	171
Aepfelsäure	20,8 (38,5)	12,4	23	185
Weinsäure	10,9 (18,4)	5,8	9,8	169
Fumarsäure	10,9 (18,3)	7,5	12,6	163
o-Phtalsäure	11,6 (42,5)	5,6	20,5	366
3) dreibasische:				
Citronensäure	15,7 (46,4)	9,8	29	296

Die in Klammern zugefügten Zahlen sind diejenigen Milligramme Säuren, welche (gegenüber 150 mg Essigsäure) zeigen, wie grofs ihr relativer verzögernder Einflufs auf die Bildung von *Maltose*

aus Stärke durch Diastase ist, und zwar im Betrage von 50 Proc. Wird nun dieses als Norm für ihre relativ *neutralisirende Wirkung* genommen, so zeigt sich gemäfs der obigen Tabelle, dafs bei *einbasischen Säuren* die neutralisirende Wirkung fast gleich ist ihrer *Affinitäts*wirkung (gemessen durch die invertirende Kraft). Bei *zweibasischen* Säuren dagegen wurde keine Uebereinstimmung zwischen der Einwirkung auf Diastase und der auf Rohrzucker gefunden; im Gegentheil war die invertirende Wirkung sehr viel gröfser als jene. Die *dreibasische* Citronensäure zeigte fast das Dreifache an invertirender gegenüber der Wirkung auf Diastase. Die Salze der mehrbasischen Säuren sind hiernach alkalinischer als die der einbasischen. Es zeigt sich dies auch an den Salzen der *Phosphorsäure*, dessen (im Sinne der Substitution ihrer Wasserstoffe) normales Natriumsalz alkalisch reagirt und das schwierig zu bereiten ist. — Auch Alkohol scheint eine verzögernde Wirkung auf die Maltosebildung durch Diastase zu haben. — Zum Schlusse Seiner Betrachtungen weist Er darauf hin, dafs die völlige Vertretung der Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure nicht immer ein neutrales Salz bilde, sondern (bekanntlich) in Wahrheit manchmal ein basisches, ebenso wie umgekehrt nicht immer ein saures, sondern vielmehr manchmal ein neutrales Salz durch unvollständige Vertretung der Säurewasserstoffe entsteht (Natriummonocarbonat).

H. Landolt[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure*, zum Theil in Gemeinschaft mit Antrick, fortgesetzt. Er fügte der früher[2]) gegebenen Tabelle noch einige Daten hinzu, die füglich übergangen werden können, mit Ausnahme einer kleinen Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältnifs von schwefliger Säure zu Jodsäure zu Wasser war: $3\,SO_2 : n\,HJO_3$ zu $45000\,H_2O$ und in welcher Reihe das n um einen sehr kleinen Betrag wuchs. Ein Theil dieser Beobachtungen ist früher schon publicirt:

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1886, 193; auch Ber. 1886, 1317 bis 1365, wo zugleich über die früheren Untersuchungen berichtet wurde. — [2]) JB. f. 1885, 23 f.

Anzahl Mol. HJO_3 auf 3 Mol. SO_2	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1
Mittlere beobachtete Zeit in Sec. . . .	58,77	52,89	47,84	43,55	39,86	36,68	33,83

Zur Ableitung einer allgemeinen Formel aus diesen sowie den früheren Daten erschien es zweckmäſsig, den Begriff der Concentration einzuführen, und wurde in der Folge mit der Concentration der schwefligen resp. der Jodsäure, C_S resp. C_J, die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen verstanden, welche in 1 ccm Flüssigkeitsmischung enthalten war. Vorläufige Rechnungen ergaben sodann, daſs von den Producten $C_J . t$ (t = Oxydationsdauer) und $C_J^2 . t$ das erste eine mit zunehmendem C_J fallende, das zweite eine steigende Reihe gab, und daſs daher gesetzt werden konnte $C_J^y . t$ = Const. (= k), falls in diesem Ausdruck y einen zwischen 1 und 2 liegenden Exponenten bedeutete. Da ferner aus den Versuchsreihen zu ersehen war, daſs, wenn die *Concentration* der *Jodsäure* um eine gegebene Gröſse sich vervielfachte, die *Reactionsdauer* in einem constanten Verhältniſs abnahm [$C_{J''}/C_{J'} = p$ und $t_{'}/t_{''} = q$], so lieſs sich die obige Beziehung durch die Gleichung $f(C_J) - q f(p C_J) = 0$ repräsentiren. Wird sodann $f(C_J) = C_J^{-y}$ gesetzt, so hat man: $C_J^{-y} = q (p C_J)^{-y}$; woraus folgt $q . p^{-y} \doteq 1$, sowie $p^y = q$ und endlich

$$y = \frac{\log q}{\log p} = \frac{\log t_{'} - \log t_{''}}{\log C_{J''} - \log C_{J'}}.$$

Die erhaltenen Werthe für y und k lieferten bei Einsetzung in die obige Formel, welche auch zu schreiben ist: $t = k/C_J^y$, beinahe völlige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zeiten, und zwar ergab sich 1) für das Mischungsverhältniſs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 30\,000\,H_2O$, sowie der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 5{,}561$ der Ausdruck: $t = 72{,}82/C_J^{1,429}$ Secunden; 2) für das Mischungsverhältniſs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 45\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der

schwefligen Säure: $C_S = 3{,}708$, $t = 160{,}14/C_J^{1,627}$ Sec.; 3) für das Verhältnifs: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 60\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 2{,}781$, $t = 210/C_J^{1,657}$ Sec.; 4) für das Mischungsverhältnifs endlich: $3\,SO_2 : n\,HJO_3 : 45\,000\,H_2O$, mit der constanten Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 3{,}710$, $t = 161{,}97/C_J^{1,641}$ Sec. Aus diesen Zahlen wurde [mit Ausnahme der Versuchsreihe 1), in welcher die Beobachtungsfehler gröfser als in der anderen Reihe sein konnten] für y der mittlere Werth = 1,642 abgeleitet. — Ferner wurde die Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesammtconcentration der Mischungen bei constantem Molekularverhältnisse zwischen *schwefliger Säure* und Jodsäure, sowie der constanten Temperatur 20° vorgenommen. Folgendes waren die Versuchsresultate eines constanten Molekularverhältnisses von: $SO_2 : HJO_3 = 1:1$.

Molekularverhältnifs: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3$.

Mol.-Verh. v. H_2O . . .	75 000	70 000	65 000	60 000 [1])	55 000
Angewandt in g . .	0,09048 SO_2 0,24840 HJO_3 635,80 H_2O	0,09053 SO_2 0,24851 HJO_3 593,69 H_2O	0,11226 SO_2 0,30819 HJO_3 683,66 H_2O	— — —	0,12945 SO_2 0,35537 HJO_3 667,03 H_2O
Concentration $C_S = C_J$ . .	2,226	2,385	2,568	2,782	3,035
Mittlere Zeit in Secunden	68,78	57,75.	47,49	38,28	30,96
Nr. der Mischungen .	1	2	3	4	5
Mol.-Verh. v. H_2O . . .	50 000	45 000 [2])	40 000	35 000	30 000
Angewandt in g . .	0,13002 SO_2 0,35092 HJO_3 609,04 H_2O	— — —	0,13013 SO_2 0,35722 HJO_3 487,66 H_2O	0,13775 SO_2 0,37815 HJO_3 451,70 H_2O	0,15720 SO_2 0,43156 HJO_3 441,85 H_2O
Concentration $C_S = C_J$ . .	3,338	3,709	4,172	4,767	5,561
Mittlere Zeit in Secunden	24,29	18,95	13,83	9,81	6,67
Nr. der Mischungen .	6	7	8	9	10

[1]) Siehe JB. f. 1885, 24. — [2]) Vgl. daselbst.

In der folgenden Versuchsreihe wurde das Molekularverhältniſs von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1,4$ gewählt:

Molekularverhältniſs: $3\,SO_2 : 4,2\,HJO_3$.

Mol. Verh. v: H_2O . . .	90 000	85 000	80 000	75 000	70 000
Angewandt in g . .	0,08026 SO_2 0,30847 HJO_3 676,75 H_2O	0,08026 SO_2 0,30847 HJO_3 639,16 H_2O	0,08983 SO_2 0,34525 HJO_3 673,29 H_2O	0,08983 SO_2 0,34525 HJO_3 681,20 H_2O	0,10878 SO_2 0,41809 HJO_3 713,43 H_2O
Concentration C_S =	1,885	1,964	2,067	2,226	2,384
Concentration C_J =	2,597	2,750	2,921	3,116	3,336
Mittlere Zeit in Secunden	62,35	53,90	46,07	38,99	32,62
Nr. der Mischungen .	1	2	3	4	5

Mol.-Verh. v. H_2O . . .	65 000	60 000 [1])	55 000	50 000	45 000 [2])
Angewandt in g . .	0,10878 SO_2 0,41809 HJO_3 662,46 H_2O	— — —	0,12882 SO_2 0,49510 HJO_3 663,79 H_2O	0,12882 SO_2 0,49510 HJO_3 603,44 H_2O	0,11800 SO_2 0,45349 HJO_3 497,46 H_2O
Concentration C_S =	2,568	2,782	3,034	3,337	3,708
Concentration C_J =	3,595	3,894	4,248	4,672	5,191
Mittlere Zeit in Secunden	27,19	22,23	17,69	13,94	10,78
Nr. der Mischungen .	6	7	8	9	10

Mol.-Verh. v. H_2O . . .	40 000	35 000	30 000 [3])		
Angewandt in g . .	0,13779 SO_2 0,52958 HJO_3 516,38 H_2O	0,13779 SO_2 0,52958 HJO_3 451,83 H_2O	0,15720 SO_2 0,60419 HJO_3 441,85 H_2O		
Concentration C_S =	4,171	4,766	5,558		
Concentration C_J =	5,839	6,672	7,781		
Mittlere Zeit in Secunden	8,02	5,71	3,94		
Nr. der Mischungen .	11	12	13		

[1]) Siehe JB. f. 1885, 24. — [2]) Vgl. daselbst. — [3]) Vgl. daselbst.

Aus vorstehenden Beobachtungen lassen sich nun Berechnungen ausführen über die Abhängigkeit der *Reactionsdauer* von

der wechselnden Gesammt*concentration* bei dem constanten Verhältnifs zwischen C_S und C_J und zwar unter der Annahme, dafs die Reactionsdauer eine Function des Productes der beiden Concentrationen C_S und C_J sei. Es ist, wenn t die Zeitdauer der Reaction bedeutet: $(C_S . C_J)^z . t =$ Const. $(= k_1)$. Der Exponent z dieser Formel kann auf gleiche Weise (diesmal aus zwei Beobachtungen) abgeleitet werden, wie der obige Exponent y, nämlich mit Hülfe der Gleichung:

$$z = \frac{\log t_{,} - \log t_{,,}}{\log (C_S . C_J)_{,,} - \log (C_S . C_J)_{,}}$$

und diente das Mittel der erhaltenen Zahlen (aus je 15 Combinationen) zur Ableitung der Constanten k_1 der Formel $t = k_1/(C_S . C_J)^z$, in welcher der Werth von k_1 mit dem angewandten Verhältnifs $C_S : C_J$ wechselt. Folgendes waren die Resultate: Aus einer Versuchsreihe, in welcher das Molekularverhältnifs von $SO_2 : HJO_3 = 1:1$ obwaltete, erhielt Er $t = 530{,}15/(C_S . C_J)^{1,277}$ Secunden; in einer mit dem Verhältnifs $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1{,}4$ fand Er $t = 457{,}71/(C_S . C_J)^{1,269}$ Secunden. Im Mittel ergab sich somit $z = 1{,}273$. — Die erhaltenen Werthe für k, k_1, y und z der obigen Formeln: $t = k/C_J^y$ und $t = k/(C_S . C_J)^z$ können weiter benutzt werden, um die Constanten K und x eines Ausdrucks von der Form $t = K/C_S^x . C_J^y$ abzuleiten, welcher für jede gewählte Concentration von schwefliger Säure und Jodsäure die Zeitdauer der Reaction berechnen lassen mufs. Aus den obigen Werthen: $y = 1{,}642$ und $z = 1{,}273$ läfst sich x auf die Weise berechnen, dafs man $C_S = C_J$ setzt. Man erhält dann die Gleichungen: $\frac{k_1}{(C_S . C_S)^z} = \frac{K}{C_S^x . C_S^y}$ oder $\frac{k_1}{C_S^{2z}}$ $= \frac{K}{C_S^{x+y}}$, und, falls $C_S = 1$ ist, $k_1 = K$ und somit $2z = x + y$ oder $x = 2z - y$ oder $x = 0{,}904$. Die Constante K wurde auf verschiedene Weise bestimmt, nämlich 1) aus den obigen Versuchen über den Einflufs wachsender Mengen Jodsäure auf eine constante Quantität schwefliger Säure. In der entsprechenden obigen Formel: $t = k/C_J^y$ stellt die Constante K den Theil K/C_S^x

der allgemeinen Gleichung $t = K/C_S^x . C_J^y$ dar, woher folgt $K = k . C_S^x$. Für K folgen hieraus die Werthe: $K = 523{,}60$ resp. 529,40 resp. 529,80. 2) Aus den zwei Beobachtungsreihen über den Einfluſs wechselnder Concentration bei constantem Verhältniſs zwischen schwefliger Säure und Jodsäure. Es war einmal $C_J = C_S$, somit $k_1' = K$, daher $K = 530{,}15$; das zweite Mal war $C_S : C_J = 1 : 1{,}4$ oder $C_J = 1{,}4\, C_S$. Bezeichnet man 1,4 mit α, so kommt: $k_1''/(C_S . \alpha\, C_S)^z = K/[C_S^x . (\alpha\, C_S)^y]$, somit $k_1''/(C_S^{2z} . \alpha^2)$ $= K/(C_S^{x+y} . \alpha^y)$; woraus, da $2\, z = x + y$ ist, folgt: $K = k_1'' . \alpha^{y-z}$ und somit $K = 457{,}71 . 1{,}4^{0{,}369} = 518{,}21$. Aus diesen vier Zahlen ergiebt sich als Durchschnitt $K = 525$; setzt man auſserdem aber $K = (C_S^{0{,}904} . C_J^{1{,}642})\, t$, so berechnet sich hieraus $K = 524{,}35$. Zur Berechnung der *Zeitdauer* des Vorgangs zwischen *Jodsäure* und *schwefliger Säure* aus beliebig gewählten Concentrationen wäre daher folgende Formel zu benutzen:

$$t = \frac{524{,}35}{C_S^{0{,}904} . C_J^{1{,}642}} \text{ Secunden,}$$

gültig für die Temperatur von 20°, worin C_S und C_J die anfänglich in 1 ccm Mischung enthaltene, in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte der activen Substanzen bezeichnen. Die im Original nachzulesenden, zum Vergleich ausgezogenen Tabellen lassen die gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch durchweg erkennen. Die Abweichungen von der Beobachtung waren in allen Fällen kleiner als eine Secunde und durchschnittlich nur 1,4 Proc., sofern wenigstens die Reactionsdauer nicht mehr als etwa 60 Secunden betrug. Für Mischungen jedoch, welche diese Grenzen überschreiten, genügt die obige Formel nicht mehr, weil sie zu kleine Werthe liefert; dies fand statt bei den Mischungen: $3 SO_2 : 2{,}1 HJO_3 : 60000\ H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}948$); $3 SO_2 : 1{,}8 HJO_3 : 60000 H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}670$); $3 SO_2 : 1{,}5 HJO_3 : 60000 H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}391$); sowie $3 SO_2 : 1{,}3\ HJO_3 : 60000\ H_2O$ ($C_S = 2{,}783$, $C_J = 1{,}113$). Ueberhaupt wird, wenn man die Concentrationen anders nimmt als gemäſs dem Ausdruck $C_S < 3 C_J$, der obige Ausdruck für die Berechnung ungültig. Soll er dennoch gültig gemacht

werden, so müssen ihm Glieder zugefügt werden, welche nach der bekanten Form $f(x) = \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \frac{c}{x^3}$ u. s. w. sich darstellen lassen. Es würde also bei dem soeben erwähnten Verhältnifs: $3SO_2 : 2,1 HJO_3 : 60000 H_2O$, bei welcher die Reaction 70 Minuten dauert, der Ausdruck lauten:

$$t = \frac{524,35}{C_S^{0,904} \cdot C_J^{1,642}} + \frac{70}{(C_S^{0,904} \cdot C_J^{1,642})^2},$$

und in analoger Weise würden die übrigen Berechnungen zu formuliren sein. Zum Schlufs erörterte Landolt den Zusammenhang seiner Exponenten x und y mit dem von van't Hoff[1]) aufgestellten Exponenten i, welcher letztere die Wirkung zwischen den Substanzmolekülen und dem Wasser in Rechnung bringt und daher für Reactionen gilt, welche in verdünnter Lösung vor sich gehen. Es zeigte sich dabei, dafs die Werthe von i mit steigender Jodsäuremenge allmählich etwas abnehmen; berechnete Er sie für die verdünntesten Lösungen, in welchen die gegenseitige Anziehung der Substanzmoleküle verschwindet, so erhielt Er das Resultat $i_{HJO_3} = 1,650 - 1,633 - 1,607$, also im Mittel $i_{HJO_3} = 1,630$. Diese Zahl stimmt aber so gut wie völlig überein mit der oben gefundenen Zahl für den Exponenten $y = 1,642$, weshalb die Identität beider Art Constanten angenommen werden kann. Nicht minder war dies der Fall für den Exponenten x (schweflige Säure) $= 0,904$, da hierfür $i = 0,93$ bis 1,08 gefunden wurde. Nach der Gleichung $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$, wodurch die beiden ersteren Körper mit den durch das Product $C_{SO_2}^{3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJO_3}^{i_{HJO_3}}$ dargestellten Mengen in Wirkung treten, hätte aber $x = 3 \cdot i_{SO_2} = 3 \cdot 0,904$ gefunden werden müssen. Daher meint Landolt (weil die Constanten i für 1 Mol. der Körper gelten), es würden in Wahrheit bei der Reaction von schwefliger Säure gegen Jodsäure nicht auf einmal $3SO_2$ gegen 1 HJO_3 verbraucht, sondern successive immer 1 Mol. gegen 1 Mol., den Gleichungen gemäss: 1) $SO_2 + HJO_3 = SO_3 + HJO_2$; 2) $SO_2 + HJO_2 = SO_3 + HJO$; 3) SO_2

[1]) In der JB. f. 1885, 19 erwähnten Abhandlung.

$+ HJO = SO_3 + HJ$. Und obschon die Verbindungen HJO_2 und HJO bis jetzt nicht dargestellt wurden, so könnte doch nach Ihm nichtsdestoweniger eine vorübergehende Existenz derselben angenommen werden. Ueberhaupt ist Landolt mit van't Hoff[1]) der Ansicht, dafs die jetzt geltenden chemischen Gleichungen, welche mehrere Moleküle eines Körpers gegen 1 Mol. eines anderen Körpers in Reaction bringen, die wahren Vorgänge nicht ausdrückten, sondern dafs meistens nur 1 Mol. gegen 1 Mol. successive reagire (Ansichten, welche von den Chemikern schon seit Langem stillschweigend adoptirt sein dürften. *F.*).

Eine Ergänzung[2]) obiger Versuche und Betrachtungen, welche wesentlich die Genauigkeit der Bestimmung der Constanten x und y zum Gegenstande hat, läfst sich im Auszuge leider nicht wiedergeben.

O. Liebreich[3]) erkannte bei der Reaction von Natriumcarbonat gegen *Chloralhydrat*: $CCl_3CH(OH)_2 + Na_2CO_3 = CHCl_3 + HCOONa + NaHCO_3$, sowie auch derjenigen von *Jodsäure* gegen *schweflige Säure*: $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$ und $5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$, einen sogenannten todten *Reactionsraum*, d. h. einen Ort innerhalb des Gefäfses (bei vollkommener Mischung), in welchem sichtlich eine Reaction nicht stattfindet. Man sieht nämlich bei der Einwirkung des Natriumcarbonats auf Chloralhydrat bei geeigneter Concentration (gleiche Volume wässeriger Lösungen von 331 g Chlorhydrat und 212 g Natriumcarbonat im Liter) das Chloroform nicht in öligen Tropfen, sondern in Nebeln sich abscheiden; jedoch (falls im Reagensglase operirt wird) mit Ausnahme einer oberen, deutlich abgegrenzten Schicht, etwa 1 bis 3 mm unterhalb des Meniscus, innerhalb welcher Alles klar bleibt, also keine Reaction eintritt. In verschieden geformten Gefäfsen sieht man die Erscheinung etwas anders, z. B. in horizontal gelegten Glasröhren tritt der todte Raum an beiden Seiten auf; allgemein wurde constatirt, dafs nur an den Stellen, wo die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung kam, der

---

[1]) Etudes de dynamique chimique, 28. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1886, 1007. — [3]) Berl. Akad. Ber. 1886, 959.

todte Raum auftrat, so dafs mithin in Röhrchen, welche völlig angefüllt und sodann mit einer Glasplatte verschlossen wurden, die Zersetzung völlig gleichmäfsig vor sich ging. — Für die Jodreaction benutzt man Lösungen von 0,25 g Jodsäure im Liter Wasser oder derselben Menge im Liter einer Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser; ferner die schweflige Säure in einer derartigen Concentration, dafs 5 ccm ihrer Lösung in Wasser 2 ccm einer einprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat genau entfärben. Zum Versuch mischt man 10 ccm der Jodsäure- mit 3 ccm Schwefligsäure-Lösung. In weiten Röhren tritt die Reaction schneller als in engen ein und zeigt sich der Anfang derselben im *Centrum* einer Röhre. — Giefst man die Chloralhydrat- resp. Jodsäuremischungen in ein Gefäfs, worin die Flüssigkeiten durch feine Glasperlen aufgesogen werden, so tritt keine Umsetzung ein: ein Beweis dafür, dafs *Capillarräume* im Stande sind, chemische *Reactionen* völlig aufzuheben.

Die kurze Besprechung einer Broschüre von A. Wunderlich[1]) über die *Configuration organischer Moleküle* ist in der unten[2]) bezeichneten Quelle zu finden.

M. Traube[3]) spricht sich in einer Abhandlung über den Wechsel der *Valenz* und über Verbindungen von *Molekülen* mit *Atomen* für die Fähigkeit der Moleküle aus, in Wahrheit als geschlossene Gruppen noch eine starke Anziehung auf freie Atome und nicht etwa nur allein auf Moleküle äufsern zu können. Um die Valenz des Aluminiums = 3 aufrecht zu erhalten, nimmt Er an, im *Aluminiumchlorid*, Al_2Cl_6, besitze das Molekül Al_2 die Valenz 6 und habe sich als solches mit sechs einzelnen Atomen Chlor verbunden; analog ist nach Ihm zwar das Atom des *Eisens*, *Mangans*, *Nickels*, *Kobalts* und *Chroms* zweiwerthig, das Molekül Fe_2, Mn_2 u. s. w. jedoch sechswerthig. *Kupfer* und *Quecksilber* sind sowohl als Atome (in den Oxydverbindungen) als auch Moleküle (Hg_2 und Cu_2, in den Oxydulverbindungen) zweiwerthig. Vom *Silber* meint Er, weil dasselbe in seinen Verbindungen sehr den Kupfer- und Quecksilberoxydulverbindungen ähnlich sei, es

[1]) Würzburg, 1886. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 592. — [3]) Ber. 1886, 1117.

träte ausschliesslich als (zweiwerthiges) Molekül auf, wonach also das *Chlorsilber* Ag_2Cl_2 zu schreiben, sowie die Existenz des *Silberoxyduls* durch die Formel (-Ag_2-Ag_2-)O erklärt wäre.

L. Henry[1]) versuchte die *constante* Vierwerthigkeit des *Kohlenstoffs* auf die Art zu erweisen, dafs Er (ausgehend von der Ansicht, man könne die verschiedenen Wasserstoffe im Methan der Reihe nach durch verschiedene Methoden der Substitution substituiren) nach je vier Methoden *Mononitromethan* und *Acetonitril* darstellte und auf ihre Identität prüfte. Er operirte derart, dafs Er das 1) auf gewöhnliche Weise erhaltene Nitromethan mit den auf folgenden Wegen bereiteten Nitromethanen verglich: 2) aus Monochloressigsäure, dessen Kaliumsalz mit Kaliumnitrit behandelt wurde[2]); 3) aus Monochloressigsäure nach Umwandlung in Monochlormalonsäure-Diäthyläther, trockene Destillation der daraus erhaltenen *Monochlormalonsäure*[3]) und Ueberführen der hierdurch zurückgebildeten Chloressigsäure in Nitromethan nach der Methode 2); 4) aus *Formyltricarbonsäureäther*[4]), welcher zunächst in das *Monochlorderivat*, $CCl(COOC_2H_5)_3$, überzuführen war und dessen daraus dargestellte Säure durch Destillation in Monochloressigsäure überging, die nunmehr mit salpetrigsaurem Kalium zersetzt wurde. Es fand sich völlige Identität dieser Nitromethane vor. — Ebenso fand Er Identität zwischen folgenden auf verschiedene Art dargestellten *Acetonitrilen:* 1) aus Kaliumcyanid und Jodmethyl; 2) aus Kaliumcyanid und Monochloressigsäure, sowie trockene Destillation der erhaltenen Cyanessigsäure[5]); 3) durch trockene Destillation der *Cyanmalonsäure*, deren *Aethyläther*, CN-$CH(COOC_2H_5)_2$, durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochlormalonsäure-Aethyläther entstand; 4) endlich aus Cyankalium und der aus Formyltricarbonsäureäther nach Obigem zu bildenden Monochloressigsäure. — Natürlich fufst der in Rede stehende Beweis auf der Anschauung, dafs während des Vollzuges der erwähnten Reactionen die Atome innerhalb des Moleküls an

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 644. — [2]) JB. f. 1872, 296. — [3]) Conrad und Guthzeit, JB. f. 1880, 830. — [4]) JB. f. 1879, 613. — [5]) van't Hoff, JB. f. 1874, 561.

derselben **Stelle bleiben**, eine zwar allgemein herrschende Ansicht, die aber **a priori wenig** wahrscheinlich sein dürfte. (*F.*)

J. **Wislicenus**[1]) hat Seine[2]) Anschauungen über die *geometrische Isomerie organischer Verbindungen* in einer grösseren Schrift: über die räumliche Anordnung der *Atome* in organischen *Molekülen*, des Ausführlichen niedergelegt. Seinen Ideen liegt die **van't Hoff'sche**[3]) Hypothese über Structurformeln im Raume für Kohlenstoffverbindungen zu Grunde, doch geht Er über dieselbe durch Verallgemeinerung der diesbezüglichen Ideen weit hinaus; da im Uebrigen in der Abhandlung nur bekannte Thatsachen discutirt werden, so kann an diesem Orte nicht näher auf den sehr lesenswerthen Aufsatz eingegangen werden. Indeſs dürfte es wohl an der Zeit sein, gegenüber der neuerdings mehr und mehr hervortretenden Neigung, räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen zu formuliren, auf eine schon früher von **Berthelot**[4]) ausgesprochene Ansicht hinzuweisen, wonach jede Darstellung einer chemischen Verbindung durch Formeln so lange ungenügend bleibt, als darin Rotations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle resp. Atome nicht zum Ausdruck kommt. (*F.*)

H. **Trey**[5]) studirte den Einfluſs einiger Neutral*salze* auf die *Katalyse* des *Essigsäure-Methyläthers* durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Die Salze bestanden aus den Chloriden resp. Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden; jene (die Chloride) wurden der Salzsäure, diese (die Sulfate) der Schwefelsäure und zwar in wechselnden Mengen hinzugefügt. Diejenigen hygroskopischen Chloride, welche nicht zu wägen waren, kamen in Lösungen von bestimmtem, durch Silberlösung ermitteltem Chlorgehalt zur Verwendung. Die benutzten Normalsäurelösungen enthielten ein g-Aeq. im Liter und wurden diesen nachher $^1/_4$, $^1/_2$, 1 u. s. w. Aeq. Neutralsalz hinzugefügt. Einen Theil der Lösungen verdünnte Er auf das $2^1/_2$fache, einen anderen auf das 5- und einen dritten auf das $12^1/_2$fache; die Versuche führte Er ferner derart aus, daſs je 10 ccm Säure-Flüssigkeit in ein

---

[1]) Leipzig: S. **Hirzel** 1887. Aus: Abhandlungen der sächsischen Ges. der Wissensch. 1886, 77 Seiten. — [2]) JB. f. 1873, 559. — [3]) JB. f. 1875, 9. — [4]) Daselbst, 10. — [5]) J. pr. Chem. [2] 34, 353.

Fläschchen pipettirt, dasselbe in dem Thermostaten auf 25° gebracht, sodann mit 1 ccm Methylacetat versetzt, $^1/_2$ Minute geschüttelt und wiederum in den Thermostaten gestellt wurde. Nach Verlauf einer passenden Zeit nahm Er in Intervallen von 10 Minuten je 1 ccm der Lösung mit einer Pipette heraus und titrirte die freie Säure mit Barytwasser ($^1/_{20}$ normal), wobei die Zunahme der letzteren ein Mafs für den Zerfall des Methylacetats gab. Endlich wurde auch, nach längerer Einwirkung, der Endwerth bestimmt. Für die Berechnung benutzte Er die von Ostwald [1]) ausgearbeitete Tabelle der Grössen $\log b - \log (b - x)$. Da die im Original befindlichen einzelnen, tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse hier nicht mitgetheilt werden können, so sei lediglich das Schlufsergebnifs hervorgehoben, welches Folgendes aussagt: die *Reactionsgeschwindigkeit* der *Chlorwasserstoffsäure* wird durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, diejenige der *Schwefelsäure* dadurch vermindert. Numerische Beziehungen über den Einflufs verschiedener Salze (z. B. bezüglich der Abhängigkeit vom Molekulargewicht) lassen sich nicht mit Sicherheit constatiren. — Uebrigens wurden auch *Methylendisulfosäure* und *Dichloressigsäure* mit ihren Natriumsalzen untersucht.

A. Römer [2]) untersuchte den Einflufs der *Masse* auf die *Chlorirung* brennbarer *Gase* und zwar von *Wasserstoff*, *Kohlenoxyd*, *Methan*, *Aethan*, *Propan*, *Propylen*, *Aethylen*, *Acetylen* und *Benzol*. Die Versuche wurden mittelst eines im Original genau beschriebenen *Apparates* angestellt, welcher im Wesentlichen aus einem Eudiometer bestand, der in zwei Theile zerlegbar war und in dessen einem Theile (A) die Gase zusammenkamen, während sie im anderen (B) gemessen wurden. Mit sämmtlichen Gasen wurden je zwei Versuche angestellt; bei dem einen setzte Er, wenn das Gas sich in A, das Chlor sich in B befand, den ganzen Apparat einige Stunden lang dem directen Sonnenlichte aus und brachte erst in dem Augenblick, in welchem der verbindende Hahn geöffnet wurde, eine schwarze Kappe über A, so dafs Chlor und Gas bis

---

[1]) In der JB. f. 1884, 20 f. besprochenen Abhandlung. — [2]) Ann. Chem. 233, 172 bis 215.

zum Momente ihres Zusammentreffens stark belichtet waren. Der andere Versuch wurde ganz im Dunkeln ausgeführt. Es ergab sich zunächst, dafs die Homologen des Aethans, das Acetylen und das Kohlenoxyd, sich gegen Chlor wie Wasserstoff verhielten, d. h. sie verbinden sich mit demselben nur unter Einwirkung des Lichts und zwar dann, wenn sie gemischt demselben ausgesetzt werden; eine getrennte Isolation ist für sie ganz ohne Wirkung. Dagegen vereinigen sich die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ mit Chlor auch ohne jegliche Mitwirkung des Lichts. Die Versuche mit *Benzol* insbesondere ergaben, dass die Kohlenstoffbindung desselben derjenigen der Aethan-, nicht aber der Aethylenreihe entsprach, dafs mithin in demselben *keine* Doppelbindungen, sondern neun einfache Bindungen enthalten sind [1]). — Ferner wurden Methan, Propan, Acetylen, Kohlenoxyd nicht nur mit Chlor, sondern mit Wasserstoff und Chlor zusammen, endlich Propan mit Acetylen und Chlor, sowie mit Methan und Chlor verpufft. Die Resultate dieser Versuche sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt (s. f. Seite).

Eine Vertheilung des Chlors findet also hiernach nicht bei allen Gasen statt, sondern nur bei den Gemischen: Methan-Wasserstoff, Kohlenoxyd-Wasserstoff und Propan-Acetylen. Mit Zugrundelegung des Guldberg-Waage'schen Gesetzes [2]) der Massenwirkungen leitete Er sodann das Verhältnifs k/k' der Affinitätsconstanten nach einfachen Differenzialgleichungen ab, wonach Er erhielt: $\frac{k}{k'} = \frac{\log p - \log(p - X)}{\log q - \log(q - Y)}$, in welcher Gleichung p das Volum des einen, q das des anderen brennbaren Gases bedeutet und $X + Y = r =$ dem Volum des Chlors ist. Die oben in der Tabelle verzeichneten Verhältnifszahlen der Affinitätscoefficienten stimmen aber unter sich viel zu wenig überein, als dafs hierfür die Guldberg-Waage'sche Gesetzmäfsigkeit zutreffend sein könnte. Die Einwirkung des Chlors auf die obigen Körper ist vielmehr dem Versuch zufolge den wirkenden Stoffen nicht proportional.

---

1) Thomsen, JB. f. 1880, 129, 434; f. 1882, 407. — 2) JB. f. 1879, 22.

Nr.	Brennbare Gase		Verhältniss der brennbaren Gase		Chlor absolut	Chlor auf 100 brennb. Gas	Vertheilung des Chlors absolut	Vertheilung des Chlors relativ	Verhältniss der Affinitätsconstanten $k:k'$
2	CH_4	61,255	100,0	a	31,6	26,65	25,55 6,05	80,850 19,150	4,30
									Mittel = 4,72
	H_2	54,37	84,7	b	35,3	29,8	29,25 6,05	82,395 17,605	5,14
3	CH_4	54,56	100,0	a	41,20	36,1	34,88 7,30	84,66 15,34	7,81
									Mittel = 7,68
	H_2	59,61	108,7	b	39,85	34,9	30,18 9,67	75,73 24,27	7,54
4	CH_4	62,799	100,0	a	48,885	47,0	38,09 10,795	77,91 22,09	3,19
				b	50,52	47,9	41,34 9,16	81,83 18,17	4,43
	H_2	42,596	67,83	c	50,52	47,9	39,725 10,795	78,64 21,36	Mittel 3,42 = 3,68
5	C_3H_8 H_2	70,062 44,988	100,0 64,22		34,48	Sämmtliches Chlor ging an Propan.			
6	C_3H_8 H_2	47,013 63,117	100,0 134,9		69,24	Sämmtliches Chlor ging an Propan; es trat sogar Disubstitution ein, ehe Wasserstoff mit Chlor in messbarer Menge sich verbinden konnte.			
7	C_2H_2 H_2	33,917 37,52	100,0 110,6		23,89	Sämmtliches Chlor ging an das Acetylen.			
8	H_2 CO	96,133 30,317	100,0 31,54		29,2	23,1	27,78 1,42	95,14 4,86	 7,12
9	H_2 CO	55,43 49,17	100,0 88,7		49,25	47,1	37,40 11,85	75,94 24,06	 4,07
10	H_2 CO	35,223 77,15	100,0 219,05		40,85	36,34	23,5 17,35	57,53 42,47	 4,32
11	C_3H_8 C_2H_2	29,31 47,90	100,0 163,43		25,63	33,2	13,12 12,51	51,19 48,81	 3,47
12	C_3H_8 C_2H_2	68,78 38,72	100,0 56,3		49,74	46,23	34,9 14,855	70,17 29,83	 1,47
13	C_3H_8 C_2H_2	45,06 42,75	100.0 94,87		46,39	52,9	29,04 17,35	62,60 37,40	 1,99
14	C_3H_8 CH_4	30,144 63,14	100,0 209,5		47,41	Nur das überschüssige Chlor hat sich mit Methan verbunden.			

W. Spring[1]) hat nunmehr, nachdem Er[2]) aus Baryumsulfat und Natriumcarbonat *Baryumcarbonat* durch Druck hat erhalten können, auch umgekehrt auf letzteres *schwefels. Natrium* unter Druck reagiren lassen. Das Sulfat wurde durch Schmelzen ausgetrocknet, sodann zu einem feinen Pulver zerrieben und nun zum wiederholten Trocknen mehrere Stunden lang bei 160° hingestellt; insgleichen trocknete Er das präcipitirte Baryumcarbonat mit großer Sorgfalt und wurde sodann das Gemisch der Körper (1 Thl. Baryumcarbonat auf 3 Thle. Natriumsulfat), das durch längeres Schütteln innerhalb eines trocknen Gefäßes bereitet war, zunächst nur einige Augenblicke einem Druck von 6000 atm. ausgesetzt. Hierdurch schon ließen sich 59,16 Proc. Carbonat in *schwefels. Baryum* verwandeln, aber es ergab sich außerdem, daß selbst in dem lediglich geschüttelten Gemisch 49,79 Proc. Baryumsulfat vorhanden waren, also 9,5 Proc. mehr, als durch Einwirkung einer Lösung von Natriumsulfat auf trockenes Baryumcarbonat erhalten werden können (= 40,29 Proc.[3]), während die eine Pression 9,37 Proc. mehr als durch Schütteln ergab. Nach drei Compressionen hatte sich 69,25 Proc. und nach sechs 73,31 Proc. Baryumsulfat gebildet. Was den Einfluß der Zeit betrifft, so wurde constatirt, daß das nicht gepresste Gemisch selbst nach 14 Tagen nicht mehr als im Augenblick sich zersetzt hatte; das durch einmaliges Pressen Erhaltene gab nach 14tägigem Hinstellen (unter gleichem Druck) statt 59,16 Proc. 64,66, das nach dreimal wiederholter Druckwirkung nach gleichem Zeitverlauf 77,38 Proc., während endlich das nach sechsmaliger Compression Gewonnene statt der oben vermerkten Menge 80,31 Proc. lieferte. Indessen wichen diese Mengen kaum von denjenigen ab, welche unter sonst gleichen Umständen nach sieben Tagen resultirten; wonach man also sagen kann, daß schon nach dieser Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Carbonat und dem Sulfat eingetreten ist. — Bei erhöhter Temperatur scheint die in Rede stehende Reaction statt befördert im Gegentheil verhindert zu werden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 299. — [2]) JB. f. 1885, 461. — [3]) Vgl. Malaguti in der JB. f. 1857, 64 f. besprochenen Abhandlung.

V. v. Richter[1]) führte in einer Abhandlung „über den sogenannten *kritischen Druck*[2]) *fester Subsanzen*" aus, dafs, wenn ein schmelzbarer, fester Körper unter einem geringeren Druck als demjenigen sich befindet, welcher der Dampftension bei der *Schmelz*temperatur entspricht, derselbe beim Erhitzen nicht schmelzen könne, sondern direct in den gasförmigen Zustand übergehen müsse. Um dies zu erweisen, brachte er *Benzol* in einer Glasröhre zum Erstarren, welche mit einer Wasserluftpumpe versehen war. So lange nun der Druck im Rohr unterhalb 35,6 mm (seiner Dampftension bei der Schmelztemperatur = 5°) gehalten wurde, gelang es nicht, durch Erwärmen das feste Benzol zum Schmelzen zu bringen[3]). Um dieses Experiment als *Vorlesungsversuch* einzurichten, ist es zweckmäfsig, zwischen die zu evacuirende Röhre und die Luftpumpe eine tubulirte Glaskugel von etwa 300 ccm Inhalt einzuschalten, die mit Eis kühl zu halten ist. Derart ist es möglich, dafs selbst bei sehr starkem Erhitzen (wobei sonst der Druck steigt und infolge dessen Schmelzung eintritt) die Substanz nicht zur Verflüssigung, sondern nur zum Verdampfen zu bringen ist. — Der Grund, weshalb es nicht gelingt, einen festen Körper über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, liegt nach Ihm darin, dafs wie bei Flüssigkeiten auch bei festen Körpern einer jeden Temperatur eine bestimmte Dampftension entspricht, also auch umgekehrt einem gegebenen Druck eine bestimmte Temperatur, über welche der Körper nicht erhitzt werden kann. Dem entsprechend wurden für *Quecksilberchlorid* (Schmelzpunktstension 420 mm) folgende correspondirende Temperaturen und Drucke gefunden; bei 20 mm 200°; bei 130 mm 240°; bei 250 mm 265°; bei 370 mm 270°. Für *Jod* (Schmelzpunktstension 90 mm) ergab sich: bei 20 mm 85°; bei 30 mm 90°; bei 75 mm 110°.

A. Schrauf[4]) bestimmte die thermischen Ausdehnungscoefficienten des prismatischen *Schwefels*. Für die einzelnen *Krystallaxen*, deren Verhältnifs $a:b:c = 0{,}4272160:0{,}5249451:1$ ist, fand Er die Ausdehnung für 1° ($t = 21°$) $\alpha_a = 0{,}000068486$,

[1]) Ber. 1886, 1057, 1938. — [2]) Siehe namentlich JB. f. 1880, 39 f. (Loth. Meyer, Carnelley, Pettersson). — [3]) Vgl. Carnelley, JB. f. 1882, 104. — [4]) Ann. Phys. [2] 27, 315.

$\alpha_b = 0{,}000086039$, $\alpha_c = 0{,}000021441$; der mittlere Werth der Ausdehnungscoefficienten beträgt $\alpha_m = 0{,}000058655$. Dieser Werth stimmt fast mit dem von Fizeau[1]) gegebenen $0{,}00006413 + 33{,}48\ \Delta t\ (t = 40^0)$ überein, da dieser Ausdruck für $t = 21^0$ wird: 0,00005777. Diese Ausdehnungscoefficienten sind an relativer Gröfse identisch mit den oben gegebenen Längen der Krystallaxen, wenigstens für a und b; letztere lassen sich nämlich in das Verhältnifs umschreiben: $a':b':c' =$ $0{,}0000700676 : 0{,}0000860223 : 8 \times 0{,}0000204836$; wonach also für c' ein achtmal gröfserer Werth einzusetzen wäre. Würde man nun die gewöhnliche Pyramide des Schwefels mit dem krystallographischen Symbol: $8P = 881$ bezeichnen, so würde die Axe c' achtmal kleiner werden, wodurch der Factor 8 eliminirt wäre. Man erhielte dadurch das Resultat: Die Ausdehnungscoefficienten sind mit den Werthen der Krystallaxen identisch. Zugleich wäre damit erwiesen, dafs *Wärmeausdehnung* und die morphologische Anordnung der Coordinatenaxen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind. Es wäre weiter zu folgern, dafs die krystallisirten anisotropen *Elemente* nicht aus einem molekularen, nach dem Decrescenzgesetze aufgeschichteten Kugelhaufen bestehen, da z. B. in einer Pyramide, aufgebaut aus kugelförmigen Molekülen, die linearen Ausdehnungscoefficienten nach allen Seiten des Raumes gleich sein müfsten. Vielmehr wird die Form des *Moleküls*, statt durch eine Kugel, durch ein axial ungleiches *Ellipsoid* repräsentirt sein. — Aehnliche Umsetzungen des Axenverhältnisses a, b, c in ein analoges Verhältnifs des Ausdehnungscoefficienten a', b', c' hat Er ferner aus den von Fizeau[1]) gegebenen Daten für *Antimon* und *Wismuth* berechnet.

A. Naccari[2]) lieferte eine neue Bestimmung des Ausdehnungscoefficienten von *Wasser* zwischen 0 und 4°, derart, dafs Er denjenigen des *Glases* zwischen diesen Temperaturen genau berücksichtigte. Für letzteres fand Er k (Ausdehnungscoefficient) $= 25{,}0 . 10^{-6}$, jedoch zwischen 0 und $9{,}5^0$ $k = 25{,}3 . 10^{-6}$; sowie mit Berücksichtigung jenes Werthes den Ausdehnungscoefficienten

---

[1]) JB. f. 1869, 83 ff. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 13.

des Wassers zu $u = 136,3 . 10^{-6}$ im Mittel aus drei Versuchen. Diese Zahl stimmt am besten mit einer von Rossetti ($136 . 10^{-6}$) gegebenen[1]) überein, während eine von Bonetti (1885) berechnete ($= 158,2 . 10^{-6}$) mit fast allen früheren Bestimmungen in Widerspruch steht.

A. Kurz[2]) gab folgende Formel zur Berechnung der Ausdehnung des *Wassers* und zwar zwischen 0 und 20°, vorausgesetzt, dafs man sich mit der fünften Decimale begnügt, die nur bis zum Quadrate der Temperatur geht: $v_t = 1,000122 (1 - 0,000060 t + 0,0000075 t^2)$. In dieser Gleichung ist v_4 gleich Eins gesetzt.

Der Aufsatz von Loth. Meyer und K. Seubert[3]) über die Einheit der *Atomgewichte* ist auch in einem anderen englischen Journal[4]) erschienen, nicht minder[5]) die Abhandlung von Denselben[6]) über die Prout'sche Hypothese und das Atomgewicht des *Silbers*.

Die Arbeit von E. J. Mills[7]) über die Regelmäfsigkeiten in den *Atomgewichten* der *Elemente* hat Derselbe[8]) fortgesetzt. Er beschäftigte sich nunmehr mit der Genesis und der Classification der Elemente sowie einigen damit zusammenhängenden Erscheinungen.

J. D. van der Plaats[9]) hat weitere[10]) *Atomgewichts*bestimmungen resp. -berechnungen auf Grundlage der Arbeiten von Stas vorgenommen und zwar für *Silber*, *Chlor*, *Brom*, *Jod*, *Schwefel*, *Kalium*, *Natrium*, *Lithium*, *Stickstoff* und *Blei*. Aus der Synthese des Schwefelsilbers und Analyse des Silbersulfats, der Synthese des Chlorsilbers und Analyse des chlorsauren Silbers, der Synthese des Bromsilbers und Analyse des bromsauren Silbers, der Synthese des Jodsilbers und Analyse des jodsauren Silbers fand Er im Mittel Ag = 107,9296 (O = 16); für Chlor (aus der Silberverbindung resp. dem Silberchlorat) Cl = 35,456 mit der Schwankung 0,005; für Brom in analoger Weise Br = 79,955 mit der Schwankung 0,01; für Jod dito J = 126,857 mit der

[1]) JB. f. 1867, 45 f. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 14. — [3]) JB. f. 1885, 29. — [4]) Chem. News 53, 245. — [5]) Daselbst 54, 17. — [6]) JB. f. 1885, 30. — [7]) JB. f. 1884, 45. — [8]) Phil. Mag. [5] 21, 151. — [9]) Ann. chim. phys. [6] 7, 499; Chem. News 54, 52, 66, 78, 88, 101, 163, 171, 186. — [10]) JB. f. 1885, 31.

Schwankung 0,01; für Schwefel (aus Schwefelsilber und Silbersulfat) S = 32,06 mit der Schwankung 0,01; für Kalium aus Chlor- oder Bromkalium resp. Kaliumchlorat oder -bromat K = 39,144 mit der Schwankung 0,01; für Natrium (aus den analogen Substanzen) Na = 23,049 mit der Schwankung 0,005; für Ammonium (dito) NH_4 = 18,078 mit der Schwankung 0,005; für Lithium (dito) Li = 7,024 mit der Schwankung 0,01; für Stickstoff (aus den Nitraten von Kalium, Natrium, Lithium und Silber) *N* = 14,05 mit der Schwankung 0,01; von *Blei* endlich (aus dem Sulfat und Nitrat) Pb = 206,91 mit der Schwankung 0,05.

A. Popper[1]) kam bei Wiederholung der Pfeifer'schen[2]) Versuche über die Bestimmung des *Atomgewichtes* von *Antimon* zum gleichen Resultat, dafs nämlich dasselbe = 121 sei, und zwar fand Er dies nicht nur für das elektrisch abgeschiedene explosive, sondern auch für das auf gleichem Wege gewonnene krystallinische Antimon. Da nun aber diese Zahl (121) gröfser ist als die nach den zuverlässigsten analytischen Methoden erhaltene (119,6), obwohl die Fehlerquellen bei der elektrolytischen Abscheidung eine Verkleinerung derselben zeigen sollten, so prüfte Er die zur Verwendung gekommenen Lösungen von Antimonchlorür auf etwaige Verunreinigungen. Es ergab nun zwar eine erneute Untersuchung, bei welcher vorher früher verwendete Leinwandsäckchen durch reine Thonzellen ersetzt wurden, für das Atomgewicht Sb = 120,7 (im Mittel); allein diese Zahl ist von der früheren nicht erheblich verschieden und liegt immer noch ziemlich viel höher als die von Cooke[3]) ermittelte[4]). Es ist deshalb möglich und wahrscheinlich, dafs, wenn auch die gewöhnlichen Verunreinigungen (Eisen und Arsen sowie Wismuth) in dem verwendeten Antimon nicht nachzuweisen waren, dennoch vielleicht eins der seltenen Elemente (Germanium?) in demselben vorhanden gewesen sei.

---

[1]) Ann. Chem. **233**, 153. — [2]) JB. f. 1881, 279. — [3]) JB. f. 1877, 284; f. 1880, 333; f. 1881, 3. — [4]) In den citirten Originalabhandlungen von Cooke ist übrigens Sb = 120 und nicht, wie Popper citirt, 119,6 angegeben (*F*).

T. S. Humpridge[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über das *Atomgewicht* des *Berylliums*[3]) fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Er bestimmte nunmehr die *specifische Wärme* des sorgfältig gereinigten Metalls und zwar bei verschiedenen Temperaturen. Zur Reinigung des letzteren fällte Er es wie früher[2]) aus dem Chlorid, welches selbst aus einem Carbonat bereitet wurde, das vorher mit Ammoniumdicarbonat (zur Fällung des Eisens) sorgfältig bearbeitet war. Um auch das Aluminium auf diesem Wege völlig zu entfernen, mufs man die Operation mehrfach wiederholen und zuletzt eine nicht völlig zur Lösung des Berylliums ausreichende Menge Carbonat hinzufügen, wodurch neben der Spur des verbleibenden Berylliums sich die ganze Menge des Aluminiums befindet. Die Lösung des Carbonats wird später zweckmäfsig durch Einleiten von Dampf zersetzt. Zur Reduction des Chlorids bediente Er sich einer Art von Lampenschwarz, die in England unter dem Namen *Gas-Schwarz* (gas black) bekannt ist und die ziemlich reinen Kohlenstoff vorstellt. Das so erhaltene Metall bestand aus 99,20 Proc. Beryllium, 0,7 Proc. Berylliumoxyd und 0,1 Proc. Eisen; es war also fast völlig rein. Da aber diese Probe ein lockeres Metall vorstellte, welches viel Luft einschlofs, die nicht zu entfernen war, so wurde zur Untersuchung eine andere verwendet, die 99 Proc. *Be*, 0,43 Proc. BeO und 0,57 Proc. Fe enthielt. Letztere ergab zunächst das specifische Gewicht 1,89 im Mittel, wonach sich (aus den bekannten specifischen Gewichten von BeO und Fe) für das reine Metall $d\,20/20 = 1{,}85$ berechnen liefs. Dieses Beryllium untersuchte Er mittelst seines früheren Calorimeters auf seine specifische Wärme, derart, dafs als Flüssigkeit gereinigtes *Terpentin* in Anwendung kam. Dieses ergab nach drei verschiedenen Methoden die specifische Wärme $k_{10} = 0{,}4112$; die Aenderung derselben bei steigender Temperatur wurde sodann (für Terpentin) nach Regnault der Formel $k_t = k_0 + 0{,}00124\,t$ gemäfs in Rechnung gebracht. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in folgender

---

1) Lond. R. Soc. Proc. 39, 1. — 2) JB. f. 1883, 35; f. 1885, 32. — 3) Vgl. namentlich JB. f. 1880, 4, 290, 291 und 291 f.

Tabelle niedergelegt, bei welcher die Zahlen I. die wirklich gefundenen Gröfsen, II. die nach den angegebenen Unreinigkeiten des Berylliums berechneten vorstellen:

			I.	II.
Versuche	1 und 2	...	$C_{100}^{11} = 0{,}4267$	0,4286
„	3 „ 4	...	$C_{155}^{13} = 0{,}4500$	0,4515
„	5 „ 6	...	$C_{193}^{11} = 0{,}4676$	0,4696
„	7 „ 8	...	$C_{240}^{15} = 0{,}4866$	0,4885
„	9 „ 10	...	$C_{312}^{14} = 0{,}5087$	0,5105
„	11	......	$C_{360}^{11} = 0{,}5178$	0,5199
„	12	......	$C_{447}^{17} = 0{,}5384$	0,5403

Aus der Tabelle erhellt zur Genüge, dafs die specifische Wärme des Berylliums rasch und stetig mit wachsender Temperatur steigt. Da nun die Gesammtwärme Q_t, welche 1 g Substanz von 0 bis t^0 erwärmt, ausgedrückt werden kann durch die Gleichung: $Q_t = kt + \alpha t^2 + \beta t^3$ (worin k = der specifischen Wärme ist und α wie β Constanten bedeuten), so ist die mittlere zwischen den Temperaturen t' und t gelegene specifische Wärme gleich $c_{t'}^t = k + \alpha (t + t') + \beta (t^2 + tt' + t'^2)$. Die numerischen Werthe der Constanten sind nun nach den oben gegebenen Daten berechnet: $k = 0{,}3756$; $\alpha = 0{,}00053$; $\beta = -0{,}00000038$ und es ergiebt demzufolge eine Zusammenstellung der oben gefundenen und hiernach berechneten Werthe Folgendes:

$t' : t$	$C_{t'}^t$ gefunden:	$C_{t'}^t$ berechnet:
11° : 100°	0,4286	0,4302
13° : 155°	0,4515	0,4505
11° : 193°	0,4696	0,4687
15° : 240°	0,4885	0,4875
14° : 312°	0,5105	0,5097
11° : 360°	0,5199	0,5215
17° : 447°	0,5403	0,5425

Wenn die drei Constanten k, α und β bekannt sind, so ergiebt sich die wahre specifische Wärme mittelst der obigen Gleichung bei irgend einer Temperatur (k_t) dadurch, dafs $t = t'$ gesetzt wird; woraus folgt: $k_t = k + 2\alpha t + 3\beta t^2$ oder mit den eingesetzten Werthen $k_t = 0{,}3756 + 0{,}00106 t - 0{,}00000114 t^2$; woraus sich die Werthe für k_t berechnen: $k_o = 0{,}3756$; $k_{100} = 0{,}4702$; $k_{200} = 0{,}5420$; $k_{300} = 0{,}5910$; $k_{400} = 0{,}6172$; $k_{500} = 0{,}6206$.

Die specifische Wärme erreicht hiernach ein Maximum bei etwa 400° (470°), um sodann wieder zu fallen; indefs scheint bei Temperaturen oberhalb 500° dieselbe constant, also gleich 0,62, zu bleiben. Dieser Zahl gemäfs würde das *Atomgewicht* des *Berylliums* = 9,1 anzunehmen sein, da somit für die *Atomwärme* folgen würde $A.c$ = 5,64; also eine Zahl, wonach das frühere [1]) Atomgewicht des in Rede stehenden Metalls mit dem Oxyde Be O wieder zur Geltung käme. — Für die Bestimmung des Atomgewichts von *Beryllium* nach der Dichte in Gasform bediente Er sich des flüchtigen Chlorids wie des Bromids, deren Verflüchtigung übrigens nicht nur deshalb Vorsicht erheischte, weil bei derselben Luft und Wasser völlig ausgeschlossen werden mufste, sondern auch der Dampf der völlig reinen Verbindungen sowohl Glas als Porcellan angreift. Er bediente sich daher zur Ausführung eines Platingefäfses, in welchem (nach der Luftverdrängungsmethode [2]) das Chlorid resp. Bromid verdampften, wonach das ausgetriebene Gas zur Messung kam. Die Luft im Rohr wurde natürlich vor der Operation durch trockene Kohlensäure ersetzt und sodann die Substanz bei der Verdampfungstemperatur und Temperaturconstanz mittelst eines kleinen Platingefäfses eingeworfen. Im Mittel aus zwei Versuchen fand Er derart für d die Zahl 2,724, welches Resultat mit der Formel $BeCl_2$, welche die Dampfdichte d = 2,76 verlangt, leidlich gut übereinstimmt. Das verwendete *Berylliumchlorid* wurde übrigens direct zu obigem Zwecke aus den Elementen nach Nilson und Pettersson [3]) bereitet und durch Sublimation in einem Platingefäfs gereinigt, ebenso wie das *Berylliumbromid*, welches leichter zu sublimiren war (bei 450°). Für letzteres ergab die Dampfdichte d = 6,336 (im Mittel aus drei Versuchen), wonach ebenfalls die Formel des Körpers $BeBr_2$ (welche 5,84 verlangt, während für $BeBr_3$ d = 8,76 hätte gefunden werden müssen) zu schreiben wäre. Es steht also das Atomgewicht des *Berylliums* = 9,1 sowohl nach der specifischen Wärme als nach dem Avogadro'schen Gesetz überein-

---

[1]) JB. f. 1869, 256. — [2]) JB. f. 1878, 30 f. — [3]) Daselbst 241 f.; auch JB. f. 1885, 61 f.

stimmend fest. — In einem Anhange zu der oben besprochenen Arbeit gab Er ferner noch die Darstellung und Analyse eines Doppelcarbonats aus Beryllium und Ammonium: *Kohlensaures Beryllium-Ammonium* $2BeCO_3.(NH_4)_2.Be(OH)_2.2H_2O$, welches bereits von Debray[1]) dargestellt, aber nicht genauer untersucht war. Humpridge erhielt es durch Digeriren einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat mit feuchtem Berylliumcarbonat bis zur Sättigung. Die Reinigung des Salzes geschieht derart, dafs man die klare Lösung erhitzt bis zur wolkigen Trübung, wodurch der Ueberschufs des Ammoniumcarbonats sich zersetzt, und sodann das Filtrat mit der gleichen Menge starken Alkohols versetzt. Die dadurch ausgeschiedenen Krystalle werden mit letzterem gewaschen und sodann getrocknet. — In einem zweiten Anhange beschrieb Er den zur obigen Dampfdichtebestimmung benutzten Siemens'schen *Pyrometer*.

Lecoq de Boisbaudran[2]) veröffentlichte einen Aufsatz über die *Aequivalente* des *Terbiums*. Er erhielt durch lang andauernde Fällungen zuerst mit Ammoniak, sodann mit Kaliumsulfat aus einer Erde, welche neben Terbium noch Yttrium, Erbium, Holmium, Samarium und Didym enthielt, eine dunkelgelbe Erde, in welcher nur noch Spuren fremder Substanzen mit Ausnahme von *Holmium* vorkamen, dessen Menge indefs gering war. Mittelst dieser Substanz berechnete Er (aus dem Sauerstoffgehalt) das Aequivalent von Terbium zu 124,7 mit dem Oxyd Tr_2O_3, während eine heller gefärbte Erde, aus der Fällung mit Kaliumsulfat abgeschieden, das Aequivalent 123,6 bis 124,1 zeigte. Die Untersuchung auf die fremden Körper wurden mit Hülfe der Absorptions- sowie Funkenspectren ausgeführt.

Lecoq de Boisbaudran[3]) kam bei der Bestimmung des *Atomgewichts* von *Germanium* (Gr) mit Hülfe des Funken*spectrums* desselben zu fast den gleichen Resultaten wie Cl. Winkler[4]).

---

[1]) JB. f. 1855, 360. — [2]) Compt. rend. 102, 395, 483 (Berichtigung). — [3]) Compt. rend. 102, 1291; 103, 452; Chem. News 55, 4. — [4]) Dieser JB. anorg. Chemie.

Ersterer fand, dafs, wenn a priori augenommen wird, das Metall stehe nach der **Mendelejew**'schen Anordnung zwischen Silicium und Zinn, man folgendermafsen calculiren könne. Die Differenz zwischen Si (28,0) und Sn (118,0) ist gleich 90, diejenige der damit zu vergleichenden Metalle Al (27,5), Ga (69,9) und In (113,5) gleich 42,4 resp. 43,6; die Differenz der Wellenlängen (im Mittel aus zwei Beobachtungen für eine blaue und violette Linie) von Si (401,0), Gr (445,3) und Sn (507,7) gleich 44,3 resp. 62,4; die von Al (395,2), Ga (410,1) und In (430,6) gleich 14,9 resp. 20,5. Es beträgt nun die Aenderung in der Atomgewichtsdifferenz Al — Ga — In 1,2 (43,6 — 42,4 = 1,2), d. i. 0,028302 × 42,4 (= 1,2); während die Aenderung in der Differenz der Wellenlängen Si — Gr — Sn gleich 18,1 (62,4 — 44,3 = 18,1), d. i. 0,4086 × 44,3 (= 18,1)[1]), sowie diejenige der Wellenlängen Al — Ga — In gleich 5,6 (20,5 — 14,9 = 5,6), d. i. 0,37584 × 14,9 (= 5,6) ist. Um also mit Hülfe dieser Daten das Atomgewicht des Germaniums zu erfahren, läfst sich unter der Annahme, dafs dem Wachsthum des Atomgewichts dasjenige der Wellenlängen proportional sei, folgende Proportion aufstellen: Al—Ga—In. λ (37,584) : Al—Ga—In. Atomgew. (28,302) = Si—Gr—Sn . λ (40,86) : x, in welcher x die unbekannte Aenderung der Differenz (multiplicirt mit 100) zwischen dem Atomgewicht vom Silicium und Germanium resp. Germanium und Zinn vorstellt. Hiernach ergiebt sich x = 3,063 als Aenderung der Atomgewichtsdifferenz pro 100. Da die Differenz zwischen Si und Sn = 90, so ist demzufolge die zwischen Si und Gr = 90/(2 + 0,03063) = 90/2,03063 = 44,32; wonach das Atomgewicht des *Germaniums* = 72,32 wäre, weil Gr (72,32) — Si (28,0) = 44,32 und ferner die Atomgewichtsdifferenz zwischen Germanium und Zinn (118,0) = 45,68 betragen würde. — Auch nach der Berechnung mit Zugrundelegung nur eines einzigen Strahles von geringerer Brechbarkeit für Si, Gr, Sn resp. Al, Ga, In ergab sich ein ganz ähnliches Resultat, nämlich Germanium mit dem Atomgewicht 72,27.

---

[1]) Im Original steht 0,4051, welche Zahl aber nach der Berechnung unrichtig ist (*F.*).

Cl. Zimmermann[1]) hat von Neuem[2]) eine Bestimmung des Atomgewichts von *Kobalt* sowie *Nickel* vorgenommen. Da es für diesen Zweck zunächst darauf ankam, durchaus reine Präparate darzustellen, so benutzte Er eine Methode, wonach mittelst *Quecksilberoxyd* die Chloride (oder Sulfate) der beiden Metalle vollständig vom *Eisen* (und *Aluminium*) getrennt werden können. Zu dem Zwecke wird die *kalte* Salzlösung so lange mit dem geschlämmten Quecksilberoxyd versetzt, bis die Farbe des Niederschlags einen Gehalt von (basischem) Kobaltsalz anzeigt. Dieses wird nämlich wie Nickel bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr geringer Menge und zwar erst nach längerem Stehen dadurch gefällt, während Eisen (und Aluminium) sogleich und vollständig sich niederschlagen. Das bei dieser Operation erhaltene Filtrat ist also völlig frei von Eisen; wobei nur zu bemerken ist, daſs das anzuwendende Quecksilberoxyd mittelst reinster, aus Natrium erhaltener Natronlauge aus sublimirtem Handels-Quecksilberchlorid (nach Zusatz von $^1/_{10}$ Quecksilberoxyd) abgeschieden werden muſs. Aus der gewonnenen Lösung des Kobaltsalzes läſst sich das verunreinigende Nickel nach der bekannten Methode durch Bromwasser und Cyankalium fällen, sowie aus dem völlig nickelfreien Filtrat das Kobalt, nachdem das Cyan durch Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure entfernt war, wiederum durch Quecksilberoxyd niederschlagen. Hierfür ist indeſs nunmehr so zu verfahren, daſs man zu der bei der letzteren Operation verbleibenden, in Wasser gelösten Masse in reichlicher Menge Chlornatrium bringt, sodann das geschlämmte Oxyd im Ueberschuſs hinzufügt und kocht. Es entsteht dadurch aus dem anfänglich gebildeten Kobaltoxydul Kobaltoxydhydrat, welches nach dem Auswaschen durch Erhitzen über dem Gebläse in *Kobaltoxydoxydul*, Co_3O_4, zu verwandeln ist (in Form dieses Oxyduls läſst sich *Kobalt* auch quantitativ bestimmen). Uebrigens kann man auch das Kobalticyankalium des nickelfreien Filtrats als

[1]) Ann. Chem. 232, 324. — [2]) Vgl. unter den älteren Bestimmungen namentlich die von Schneider, JB. f. 1857, 225 f.; Marignac, daselbst; Dumas, JB. f. 1859, 1 f.; Russel, JB. f. 1863, 265; f. 1869, 271; Winkler, JB. f. 1867, 289.

Kobalticyankupfer fällen, dieses durch Glühen zersetzen, aus der erhaltenen Masse, nach dem Auflösen in Salzsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abscheiden und endlich das Kobalt in obiger Weise mit Quecksilberoxyd niederschlagen. Natürlich läfst sich ferner aus der gemischten Kobalt-Nickel-Lösung mittelst Kaliumnitrit (oder besser einer gemischten Auflösung von Chlorkalium und reinem Natriumnitrit) das Kobalt zur Abscheidung bringen; das Kobaltikaliumnitrit wird danach völlig mit Kaliumacetat ausgewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt und nach Hinzufügung von oxalsaurem Ammon [1]) die Lösung elektrolysirt. Das Metall ist endlich in Salzsäure zu lösen und mit Quecksilberoxyd nach Obigem rein abzuscheiden. — Zur *Atomgewichtsbestimmung* bediente Zimmermann sich im Wesentlichen der Methode von Russel [2]), d. h. Glühen des Oxyduls im Wasserstoffstrome. Zu dem Ende wurde zunächst das Kobaltoxydoxydul innerhalb eines mit einem Siebchen versehenen Platintiegels in einem Strome von Stickstoff oder Kohlensäure geglüht, wodurch *Kobaltoxydul* entstand, und dieses nunmehr in einem raschen Strome von Wasserstoff zu Metall reducirt [3]). Aus diesen [10] Versuchen resultirte Co = 58,742 (O = 15,96). Ueber das Kobaltoxydul machte Er noch folgende, mit den Angaben der Lehrbücher zum Theil nicht übereinstimmende Angaben. Das geglühte Oxydul besitzt eine hellbraune Farbe, verändert sich selbst bei monatelangem Liegen an kalter (trockener?) Luft nicht, geht jedoch durch Erhitzen auf dem Platinblech leicht in ein schwarzes höheres Oxyd über; es ist nicht magnetisch; in verdünnten Säuren, auch Essig-, Wein- und Oxalsäure, löst es sich leicht; Ammoniak verändert es auch in der Wärme nicht, dagegen bewirkt 13procentige Chlorammoniumlösung beim Erwärmen unter Entbindung von Ammoniak eine tiefblau gefärbte, beim Erkalten roth werdende Auflösung; annalog verhält sich Rhodanammonium; endlich lösen auch concentrirte Kali- sowie Natronlauge das Kobaltoxydul in der Wärme mit tiefblauer Farbe, welche Lösung

---

[1]) Siehe Classen, JB. f. 1881, 1151 f. — [2]) JB. f. 1863, 265. — [3]) Für die einzelnen Operationen vgl. auch Zimmermann: Uran; diesen JB.: anorganische Chemie.

jedoch nach längerem Stehen unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat oder beim Verdünnen unter Abscheidung von Kobaltoxydulhydrat sich zersetzt. — Zur Reindarstellung von *Nickeloxydul* löst man käufliches Nickeloxyd in concentrirter Salzsäure, dampft ein, nimmt mit Wasser auf, trennt von der zurückbleibenden Kieselsäure durch Filtration, behandelt zur Entfernung von Kupfer mit Schwefelwasserstoff, löst den Rückstand von dem verdampften Filtrat in Wasser, filtrirt von Neuem (um etwas Schwefel zu entfernen) und versetzt so lange mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dieser wird in Essigsäure gelöst, das Ganze mit Kaliumnitrit längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt zur Abscheidung des Kobalts, das nunmehr erhaltene Filtrat mit Bromwasser im Ueberschufs einen Tag lang an einen warmen Ort gestellt, wodurch etwas Manganhyperoxydhydrat ausfiel, die klare Lösung verdampft, der Rückstand von Neuem gelöst und endlich derart mit geschlämmtem Quecksilberoxyd behandelt, dafs letzteres zunächst der kalten Lösung (siehe oben) bis zur grünlichen Färbung des Niederschlages (also der vollständigen Abscheidung des Eisens) hinzugesetzt wird. Aus dem letzten Filtrate mufs dann das Nickeloxydulhydrat unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze mittelst des Quecksilberoxyds nach Obigem gefällt resp. durch die (unter Umständen zehnmal) wiederholte Operation gereinigt werden. Man wäscht es danach aus und glüht es stark an der Luft zur Entfernung des Quecksilbers. Auch elektrolytisch als Metall, nach Classen [1]), kann es zunächst aus der kieselsäure-, kupfer- und kobaltfreien Lösung unter reichlichem Zusatz von Ammoniumoxalat gewonnen, sodann in Lösung gebracht und nun *mit* Quecksilberoxyd + Chlornatrium als Oxydul gefällt werden. Das an der Luft geglühte Nickeloxydul, dem Spuren von Nickelhydroxyd anhaften, läfst sich in einem Strome von Kohlensäure oder Stickstoff bis zur Gewichtsconstanz völlig oxydfrei, also von der Formel NiO, erhalten. Dieses wurde in der gleichen Weise wie das Kobaltoxydul im Wasserstoffstrome zu Metall reducirt

[1]) JB. f. 1881, 1151 f.

und derart das *Atomgewicht* des Nickels im Mittel aus elf Versuchen zu Ni = 58,557 gefunden (O = 15,96). Das *Nickeloxydul* besitzt zum Unterschiede von den Angaben der Lehrbücher eine schöne hellgrüne Farbe; es färbt sich beim Erhitzen auf dem Platinbleche tiefgelb, giebt aber beim Erkalten die ursprüngliche Farbe zurück. Es ist nicht magnetisch; in Mineralsäuren, namentlich Salzsäure, ist es beim Erwärmen löslich, löst sich jedoch (zum Unterschiede von Kobaltoxydul) weder in Essigsäure noch Chlorammonium oder Rhodanammonium; auch concentrirte Natronlauge ist darauf ohne Einwirkung, dagegen bildet neutrales Kaliumsulfat damit eine tiefbraune, beim Erkalten gelbe Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst.

J. Waddell[1]) veröffentlichte Untersuchungen über das Atomgewicht des *Wolframs*. Um das reine Metall darzustellen, operirte Er mit *Scheelit* (wesentlich wolframsaures Calcium[2]), der etwas Eisen und Molybdän neben Kieselsäure enthielt. Das Mineral wurde mit Königswasser behandelt, das Gelöste abgegossen und das Ungelöste (Gemenge von Wolframsäure, Kiesel- und Molybdänsäure) mit saurem schwefelsaurem Kalium (gleiche Theile) geschmolzen, welches *Wolframsäure* + *Molybdänsäure* als Kaliumsalze löst, während die Kieselsäure ungelöst verbleibt, die übrigens noch mit verdünntem Ammoniumcarbonat auszuwaschen ist. Um die letzten Spuren von Wolfram zu entfernen, mufs die Kieselsäure noch einmal mit saurem Kaliumsulfat geschmolzen und in obiger Weise ausgezogen werden. Zur Trennung der Wolframsäure (und Molybdänsäure) vom Kaliumsulfat verwendete Er die Methode der Fällung der ersteren Säure mittelst Mercuronitrat, die sich indefs wegen Schwierigkeiten in den Operationen des Fällens und Filtrirens etwas umständlich erwies. Zunächst fällt zwar wolframsaures Quecksilberoxydul nieder, später wirkt aber auch das Kaliumdisulfat auf das Quecksilbernitrat, wodurch von Neuem ein Niederschlag entsteht. Es mufs also vorsichtig gefällt, sowie später das wolframsaure Quecksilber mit quecksilbernitrat haltigem Wasser gewaschen

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 280. — [2]) JB. f. 1874, 1271.

werden. Die sodann aus dem Mercurosalze durch Königswasser gefällte freie Wolframsäure ist später mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu waschen; um sie von Molybdän zu trennen, fällt man die Lösung ihres Natriumsalzes (durch Schmelzen mit Natriumcarbonat gewonnen), nach dem Hinzufügen von Weinsäure und sodann nach Versetzen mit Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt von Schwefelmolybdän ab, verdampft das Filtrat, erhitzt den Rückstand bis zur Schwärzung und oxydirt ihn nunmehr mit Salpeter, bis die kohlige Masse verschwunden ist. Aus der Schmelze läfst sich nunmehr die Wolframsäure ausfällen; es ist indefs nicht einmal nöthig, die Weinsäure in angegebener Weise mit Salpeter zu entfernen, wenn man zur ursprünglichen, durch Schwefelwasserstoff zu fällenden und mit ersterer (150 g, in Lösung) in nicht übermäfsiger Menge versetzten, aus 300 g wolframsaurem Salze bereiteten Lösung nur sehr wenig Salzsäure giebt. Ist dann das Molybdän als Sulfid gefällt, so wird das Filtrat, nachdem es durch einen mehrstündigen Luftstrom die blaue Farbe (herrührend von etwas reducirter Wolframsäure) verloren hat, in folgender Art fractionirt gefällt. Zu der in einer Porcellanschale befindlichen, kochenden Lösung giebt man 20 bis 30 ccm Chlorwasserstoffsäure von 1,135 spec. Gewicht und kocht, bis ein beträchtliches Präcipitat erscheint, giefst nunmehr Alles in ein 2 Liter-Becherglas, füllt mit heifsem Wasser auf, läfst absetzen, decantirt und wäscht zweimal mittelst Decantiren aus. Die gesammten Flüssigkeiten werden sodann auf das ursprüngliche Volum eingedampft, von Neuem in angegebener Weise mit Salzsäure gefällt und derart im Ganzen elf Präcipitate gewonnen, von denen das erstere dunkelgrün, das zweite bis siebente hellgelb und die übrigen schmutziggrün aussehen. Von diesen Niederschlägen wurden Nr. 3, 10 und 7 für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung von Wolfram gereinigt, derart, dafs Er dieselben durch Decantation mehrmals auswusch, sodann auf dem Filter mit 3 procentiger Salzsäure überspülte, nunmehr in Ammoniak auflöste und derart mit Chlorwasserstoffsäure fällte, dafs in einen Ueberschufs derselben die kochende Lösung eingetragen wurde. Hiernach wäscht man das Präcipitat wieder anfangs

durch Decantiren, sodann auf dem Filter so lange aus, bis ein ablaufender Tropfen beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläfst, trocknet es danach und erhitzt es endlich im pulverförmigen Zustande einige Stunden auf Rothgluth in einem Luftstrome, um die letzten Spuren Ammoniak und Chlorammonium zu entfernen, sowie vollkommene Oxydation zu erwirken. Auf diese Weise erhalten, erscheint die *Wolframsäure* als völlig homogene, schön hell canariengelbe Substanz. Zur *Atomgewichtsbestimmung* des Wolframs erhitzte Er diese Wolframsäure innerhalb eines Porcellanrohres auf einem Schiffchen in einem Strome von sorgfältig (durch Bleinitrat, Silbernitrat, kaustischem Kali und concentrirter Schwefelsäure, welche Substanzen resp. deren Lösungen sich in mit Bimsstein gefüllten U-Röhren befanden) gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff. Hierdurch fand Er Wo = 184,04 (H = 1) im Mittel. Uebrigens ist zu bemerken, dafs das Erhitzen vorsichtig zu geschehen hat, da anderenfalls eine Verflüchtigung der Wolframsäure zu befürchten ist. — Statt des Scheelits kann man auch käuflichen *Tungstein* auf *Wolframsäure* verarbeiten, welches derart geschieht, dafs man ihn innerhalb einer Porcellanröhre in einem Fletscher'schen [1]) Ofen erhitzt, indem zugleich ein Luftstrom die Röhre durchzieht. Auf die Weise entwickelten sich Dämpfe von schwefliger Säure, in welchen etwas Molybdänsäure nachgewiesen werden konnte, während im Uebrigen das Mineral zu einer anfangs grünlichen, dann, im Verlaufe von etwa 30 Stunden, gelben Pulver oxydirt wurde. Die grünliche Masse erwies sich indefs als völlig geeignet zur Gewinnung der Wolframsäure, und zwar liefs sich dies durch Schmelzen mit dem halben Gewichte Natriumcarbonat erreichen. Nach der Operation digerirt man mit Wasser, verdampft das Filtrat in einer Silberschale unter Hinzufügung von Ammoniumcarbonat, filtrirt den entstehenden Niederschlag (Calciumcarbonat) ab, verdampft von Neuem, und endlich, wenn kein Niederschlag mehr in der abgegossenen Flüssigkeit erscheint, zur Trockne. Aus dem nunmehr gewonnenen Gemisch von wolframsaurem und kohlen-

---

[1]) JB. f. 1880, 1360.

saurem Salze läfst sich dann die Wolframsäure leicht ausfällen.

Zufolge eines kurzen Berichtes über eine Arbeit von J. R. Rydberg[1]), betreffend die Beziehungen von *Sättigungscapacität* und *Atomgewicht* der *Elemente* ist zu erwähnen, dafs sich z. B. die *Anzahl* ihrer Oxyde (nicht nur deren Zusammensetzung) mit dem Atomgewichte periodisch verändert. Die Minima in einer derartigen Zusammenstellung nahmen die Elemente Be, B, Al, Si, Sc, Zn, Ga, Y, Zr, Cd, In, La, Yb, Th ein, welche sämmtlich nur ein Oxyd bilden und die der zweiten, dritten und vierten Gruppe angehören. Die Maxima werden repräsentirt durch N, Cl, V, Cr, Mn, Br, Mo, Ru, Ir, Os; diese befinden sich in der Mitte zwischen zwei Minima in der siebenten Gruppe oder in deren Nähe.

L. Dulk[2]) lieferte eine Fortsetzung Seiner[3]) Betrachtungen über *Gravitation* und *Atomgewicht*. Ausgehend von der Annahme, das Atom lasse sich in der Ebene als ein Kreis darstellen, derart, dafs das Atomgewicht dem Kreisinhalt umgekehrt proportional sei und dafs die Fernwirkung dieses Kreises proportional dem Atomgewicht, sowie umgekehrt proportional sei dem Quadrate der Entfernung vom Kreismittelpunkt — gelangte Er dazu, das Atomgewicht des *Wasserstoffs* durch folgende Relation zu repräsentiren. H = 1 wird dargestellt als Inhalt eines Kreises, dessen Radius $r = 1$ ist. Man hat mithin die Gleichung $1/r^2 = 1 = H$. Sind in diesem Kreise zwei kleinere mit dem Radius $r = 1/2$ eingeschrieben, so erhält man den Werth $2 . 1/r^2 - 1 = 7 = Li$, also des Atomgewichts des *Lithiums*. Um für eine gröfsere Reihe in der Richtung des Durchmessers eingeschriebener Kreise die Rechnung auszuführen, resp. den Inhalt der zwei äufsersten derselben zu berechnen, hat man einen Factor ϱ einzuführen, welcher die Weglänge repräsentirt, die nach Abzug der Radien der beiden äufsersten Kreise verbleibt. Sei also der Radius eines von drei eingeschriebenen Kreisen gleich $1/3$, so wird $\varrho = 2 . 3/3 - 2/3 = 4/3$;

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 383 — [2]) Ber. 1886, 932 bis 942. — [3]) JB. f. 1885, 27, wo statt J. Dulk zu lesen ist: L. Dulk.

die entsprechende Gleichung für das Atomgewicht wird dann $2 . 1/r^2 + 1/r^2 . 1/\varrho^2$ = Atomgewicht. Auf die Weise fand sich, dafs für *Natrium*, *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* die Berechnung der Atomgewichte Werthe ergab, die mit den gefundenen annähernd übereinstimmten. In ähnlicher, wenn auch nicht ganz analoger Weise wurden die Atomgewichte einiger Schwermetalle berechnet; näher auf den Inhalt dieser reichlich hypothetischen Entwickelungen einzugehen, ist aber hier nicht der Ort.

Die Arbeit von F. M. Raoult[1]) über die Bestimmung des *Molekulargewichts* aus der molekularen Temperaturerniedrigung, welche die Auflösung des betreffenden Körpers in Wasser u. s. w. zeigt, ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen. Nachzutragen ist, dafs die Constanten, welche für die Bestimmung der *Basicität* einer *Säure* oder der *Valenz* eines *Metalls* dienen, nicht, wie vermuthet wurde, willkührlich gewählt sind, sondern sich gleichfalls aus der molekularen Temperaturerniedrigung ihrer Lösung berechnen. Z. B. ist der Coefficient derselben für Kaliumcarbonat $A = C/P = 0{,}292$ und mithin für sein Aequivalent (69) $E = 0{,}292 \times 69$, woraus folgt $A = 20{,}1$; also der früher gegebenen Constante (20) fast gleich. Ganz analog wurden auch die Zahlen (35 resp. 15) für ein- resp. drei- und vierbasische Säuren, sowie ein- resp. drei- und vierwerthige Metalle berechnet. Ausnahmen von dieser Regel fanden sich mehrere; z. B. für *Cadmium* (aus Chlorcadmium bestimmt), sowie *Quecksilber* (aus Quecksilberchlorür), von denen das erstere $E = 16{,}7$ und das letztere $E = 14{,}1$ ergab; Zahlen, welche von der geforderten Zahl (20) ziemlich weit abweichen.

E. Paternò und R. Nasini[3]) untersuchten die von Raoult[4]) gegebene Regel zur Bestimmung des *Molekulargewichts* für die Anwendung auf einige polymere und solche Verbindungen, deren Molekulargewicht auf anderem Wege nicht wohl zu bestimmen ist, resp. unsicher erscheint. Aufserdem wurden Substanzen nach dieser Methode verglichen, deren Dampfdichte bereits fest-

---

[1]) JB. f. 1885, 41. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 8, 317. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 262; Ber. 1886, 2527. — [4]) JB. f. 1885, 41; siehe auch diesen JB., oben.

gestellt ist (Kyanmethin). Folgendes sind die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse:

Verbindung	Lösungsmittel	Mittlere molekulare Temperaturerniedrigung C/P	Anzahl der Versuche
Aldehyd, C_2H_4O	Wasser	18,73	4
Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$	„	19,60	2
Acetonitril, CH_3CN	„	17,88	3
Kyanmethin	„	5,67 bis 9,67	9
„	Essigsäure	23,68	1
Cyanamid, CN_2H_2	Wasser	16,28	1
Dicyandiamid, $(CN_2H_2)_2$	„	15,54	1
Lapachosäure, $C_{15}H_{14}O_3$	Benzol	46,27	1
Lapachon, $C_{15}H_{14}O_3$	„	43,10	1
Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$	Essigsäure	43,18	2
Pikrotoxydhydrat, $C_{15}H_{18}O_7$ . .	„	42,98	2
Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$	Benzol	47,36	1

Im Allgemeinen zeigt die Tabelle Uebereinstimmung mit den auf diesem und auf anderem Wege gefundenen Molekulargröfsen. Jedoch müfste noch Raoult's Regel dem Kyanmethin [1]) nicht die übliche, sondern die Formel $(CH_3CN)_6$, $(CH_3CN)_7$ oder $(CH_3CN)_9$ zukommen und ebenso stände die angegebene Formel des *Pikrotoxins* mit der analytisch festgestellten [2]) durchaus im Widerspruch.

A. E. Nordenskiöld [3]) fand, dafs ein neues *Gadolinit-Mineral* [4]), welches *Kainosit* genannt wird und aus *Hitterö* in Norwegen stammt, sowie wesentlich ein Silicat (mit etwas Carbonat gemengt) der gemischten Oxyde von *Yttrium*, *Erbium* und *Ytterbium* vorstellt, einen gleichen Gehalt an diesen Oxyden (der Summe nach, welche Er *Gadoliniumoxyd* nennt) enthält, als wie

[1]) JB. f. 1868, 633; f. 1883, 490. — [2]) JB. f. 1884, 1399. — [3]) Compt. rend. **103**, 795; Chem. News **54**, 241. — [4]) Ueber Gadolinit siehe JB. f. 1871, 1146; f. 1878, 260 f.

die übrigen bekannten, verschiedene Säuren enthaltenden Gadolinit-Mineralien [*Azzhenit*, von Engström 1877 gefunden, welches ein gemischtes Silicat und Tantalat ist, Xenotim[1]), Fergusonit[2]), Eudialyt[3]), Cleveït[4]) und *Fluocerit*, letzteres von Nordenskiöld entdeckt]. Um das *Molekulargewicht* des Oxydgemisches (Gadoliniumoxyd) zu bestimmen, resp. letzteres zunächst rein abzuscheiden, löst man das Mineral in Salzsäure oder Schwefelsäure, entfernt Kieselsäure, Tantalsäure, Niobsäure u. s. w. auf bekannte Weise, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure und schlägt die Oxyde des Cers, Yttriums u. s. w. mit Ammoniumoxalat[5]) nieder. Das Präcipitat wird in Schwefelsäure zur Rothgluth nach dem Auflösen erhitzt und sodann Yttrium, Erbium und Ytterbium von den Oxyden des Cers, Lanthans, Didyms u. s. w. durch Fällung der letzteren mittelst einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat getrennt. Aus dem Filtrat scheidet man das sogenannte Gadoliniumoxyd zunächst zweimal durch Ammoniak, sodann mit Ammoniumoxalat ab, welchen letzteren Niederschlag man durch Glühen von der Oxalsäure trennt. Endlich wird, zur eigentlichen Bestimmung des Molekulargewichts, eine bestimmte Menge „Gadoliniumoxyd" mit Schwefelsäurehydrat ins Sulfat verwandelt und der Ueberschufs des letzteren durch Erhitzen auf Dunkelrothgluth entfernt. Auf die Art wurde für das Gemisch der drei Oxyde das Molekulargewicht im Mittel = 261,9 gefunden; ein eigenthümliches Factum, welches besagt, dafs die Körper: *Yttrium-*, *Erbium-* und *Ytterbiumoxyd* nicht nur in der Natur stets vergesellschaftet, sondern in den gleichen Verhältnissen vergesellschaftet vorkommen.

V. Meyer[6]) gab in einer kurzen Notiz eine Modification Seines[7]) Verfahrens der Bestimmung der *Dampfdichte* durch Luftverdrängung, darin bestehend, dafs Er statt in den gläsernen Mantel für hochsiedende Flüssigkeiten die Heizmasse (Thymol, Naphtalin) in einen Tiegel brachte, auf dessen Rand, durch

---

[1]) JB. f. 1875, 1233. — [2]) JB. f. 1869, 1230; f. 1870, 1313; f. 1871, 1164, 1165. — [3]) JB. f. 1870, 1286. — [4]) JB. f. 1878, 1216; f. 1884, 1938. — [5]) Vgl. Auer v. Welsbach, JB. f. 1883, 357 ff. und JB. f. 1884, 392 ff. — [6]) Ber. 1886, 1861. — [7]) JB. f. 1878, 30 f.

Quecksilber abgesperrt, ein weiteres Glasrohr aufgestellt werden kann, welches nunmehr als Mantel (ohne Kugel) dient.

W. Alexejew (Alexeew[1]) hält gegenüber den Ansichten von Menschutkin und Konowalow[2]), welche eine *katalytische* Wirkung des *Glases* auf die zur *Dampfdichte*bestimmung in einem Rohr erhitzte Masse supponirten, daran fest, dafs, wie Er schon früher[3]) behauptete, eine solche Wirkung im Wesentlichen keine katalytische, sondern eine chemische sei, hervorgerufen durch die Einwirkung der betreffenden, zur Verdampfung kommenden Alkylhalogene (*Propylbromid* und *Amylchlorid*) auf den Alkaligehalt des Glases. Er hält es für möglich, dafs, wenn nach dem Versuch die durch Erkalten des Rohres aus dem Dampf zurückgebildete Flüssigkeit wieder längere Zeit im Glase steht, der umgekehrte Procefs vor sich gehe, d. h. das zersetzte Alkylhalogen bei der nunmehr niedrigeren Temperatur aus dem abgespaltenen Halogenwasserstoff wieder von Neuem entstehe.

L. F. Nilson und O. Pettersson[4]) haben zur Bestimmung der *Dampfdichte* flüchtiger Körper einen *Apparat* construirt, der auf der Meyer'schen Methode durch Luftverdrängung beruht, jedoch zugleich ermöglicht, während der Operation eine constante Temperaturbestimmung vorzunehmen. Dies geschieht mit Hülfe eines Manometers, in welchem durch Ausdehnung des Gases unter constantem Druck die Temperatur mittelst der Formel $V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W_0 = V_0$ berechnet wird (x = der Temperatur, V_0 = dem Volumen der Luft im Gefäfs bei 0°, γ = dem Ausdehnungscoefficienten desselben, α = demjenigen der Luft bei constantem Druck, x = der gesuchten Temperatur und W_0 = dem Volum der Luft im Mefsrohr *M* bei 0°). Will man die Temperatur im letzteren nicht bei 0° halten, so mufs natürlich *W* mit dem entsprechenden Coefficienten multiplicirt werden, wonach die Gleichung zu $V_0 \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha x} + W \frac{1}{1 + \alpha t_0} = V_0$ wird. Aus

[1]) Ber. 1886, 812. — [2]) JB. f. 1885, 45. — [3]) Daselbst und JB. f. 1884, 58. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 1; Ann. chim. phys. [6] 9, 554; vgl. JB. f. 1884, 61 f. — [5]) JB. f. 1878 30 f.; f. 1879, 48; siehe auch JB. f. 1884, 58 f.

dieser erhält man durch einige Transformationen $x = \frac{W}{V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) - W\alpha}$; wird aufserdem die Temperatur im Mefsrohr genau auf 15,5° erhalten, was sich leicht ausführen läfst, so wird die Quantität $V_0(\alpha - \gamma)(1 + \alpha t) = Const. = k$; woraus sich ergiebt: $x = \frac{W}{k - W\alpha}$. Ueber die Beschreibung des Versuchsapparates und Ausführung der Versuche selbst ist im Original nachzulesen, ebenso über den *Apparat* zur Darstellung von reinem *Chlorberyllium*, welches aus dem Metall innerhalb eines Stromes von Chlorwasserstoff bereitet wird. Zur Entwickelung des letzteren diente nach Davy's Vorgang ein Stück sublimirten Salmiaks, auf welches concentrirte Schwefelsäure in einen besonderen Gasentwickelungs*apparat* gebracht wurde, der einen constanten Gasstrom zu entbinden erlaubte. Das Beryllium kann in einem Platinröhrchen, in welchem es erhitzt wurde (ohne Erhitzen gelingt die Bildung des Chlorids nicht), der Einwirkung der Säuredämpfe ausgesetzt und kann innerhalb desselben später auch die Sublimation des fertigen Chlorids vorgenommen werden, zu welchem letzteren Zwecke das besagte Röhrchen eine Scheidewand, aus einem Platinnetz gebildet, trägt. In dieser bleiben beim Sublimiren die Verunreinigungen (wesentlich Beryllerde) zurück. Bei Anwendung des oben erwähnten Apparats fand sich die *Dampfdichte* des Chlorberylliums zwischen 1080 und 1502° (im Mittel aus vier Versuchen) zu 2,770 (Luft = 1), während nach früheren Versuchen bei niederer Temperatur (460°), welche eine langsame Vergasung zur Folge hatte, die Gasdichte = 6,7 gefunden wurde; eine vollkommene Vergasung findet aber erst von 680° an statt und zeigen die zwischen 1080 und 1502° vorgenommenen Bestimmungen fast gleiche Zahlen.

J. Mensching und V. Meyer[1]) haben interessanter Weise nachgewiesen, dafs genau wie für Cadmium und Quecksilber auch für *Zink* die Thatsache besteht, dafs (nach der *Dampfdichte*) sein Molekül gleich dem Atom ist. Da natürlich bei der Bestimmung

---

[1]) Ber. 1886, 3295.

der Dampfdichte es unumgänglich nöthig war, jede Spur von Sauerstoff auszuschliefsen, so wurde die Füllung des hierzu dienenden, von V. und C. Meyer[1]) beschriebenen Apparats mit reinem Stickstoff in der Kälte vorgenommen, der Apparat noch kalt nach dem luftdickten Verschlufs in den kalten Ofen gesetzt und nun erst angewärmt. Sie fanden auf die Weise eine Dichte von 2,36 bis 2,41, welches mit der geforderten Zahl Zn = 2,25 genügend übereinstimmt.

W. Ramsay und S. Young[2]) haben die *Dampfdichte* von *Chloraläthylat* des Ausführlichen untersucht und zwar bei den Temperaturen 50 bis 131° (im Dampf von Alkohol resp. von Chlorbenzol unter verschiedenen Drucken). Sie fanden, dafs selbst bei der Temperatur von 131,8° die Dichte niemals einer völligen Dissociation entsprach, sondern statt der Zahl 48,28 (= $^1/_2$ der berechneten Dichte = 96,56) höchstens 49,64 bis 49,09 (letztere Zahl im Alkoholdampf unter Atmosphärendruck) für *d* erhalten wurde. Im Allgemeinen schwankte *d* um die Gröfse 52 bis 54, woraus erhellt, dafs in keinem Falle weniger als 75 Proc. der Moleküle zersetzt wurden.

In einem Aufsatze, betitelt: das *Volumgesetz* in der Chemie, discutirt T. St. Hunt[3]) des Eingehenden die heute übliche Ableitung des *Molekulargewichts* von der Dampfdichte und meint, dafs wir der Vorstellung von Atom und Molekül, abgeleitet von physikalisch-philosophischen Betrachtungen, entrathen könnten. Wenn wirklich das specifische Gewicht im Dampfzustande uns das einfache Molekulargewicht anzeigt, so mufs dasjenige im flüssigen resp. festen Zustande ($H = 1$) uns auch das wahre Molekulargewicht der vereinigten Moleküle anzeigen, resp. anzeigen, wie viel Dampfmoleküle sich zu einem Flüssigkeitsmolekül verdichtet haben; demzufolge H_2O (flüssig) nicht 18 (bei 100°)[4]), sondern 1628.18 = 29304. Für nicht flüchtige Substanzen mufs dann das einfachste aus der Analyse abzuleitende Molekulargewicht gelten; z. B. für Kieselsäure $SiO_2/4 = 15$, für Thonerde $Al_2O_3/6 = 17$ u. s. w.

---

[1]) JB. f. 1879, 48. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 685. — [3]) Chem. News 54, 206. — [4]) 1628 Vol. Dampf condensiren sich zu 1 Vol. Wasser.

Ueberhaupt ist Er der Ansicht, dafs *Schmelzen* und *Flüchtigkeit* nicht physikalische, sondern chemische Eigenschaften der Körper seien, beruhend auf der Dissociation des Krystall- resp. Flüssigkeitsmoleküls.

S. v. Wroblewsky [1]) hat eine gröfsere Abhandlung geschrieben: über den Zusammenhang zwischen dem *gasförmigen* und *flüssigen* Zustande der Materie durch die *Isopyknen*, welche ausführlich zu besprechen nicht Gegenstand der Berichterstattung für den JB. sein kann. Mit Isopykne bezeichnet Er diejenigen Curven zwischen der Temperatur und dem Druck, die sich das Gleichgewicht halten sollen, damit bei Aenderung des Druckes auch eine solche der Temperatur derart eintrete, dafs der Körper die gleiche *Dichte* behalte. Man kann also die Isopykne auch die Curve der gleichen Dichtigkeit nennen. Zunächst wurde nur die *Kohlensäure* den entsprechenden Versuchen unterzogen und zwar mit Hülfe einer von Sarrau [2]) gegebenen Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K_\varepsilon - T}{(v - \beta)^2},$$

in welcher p den Druck in Atmosphären, T die absolute Temperatur und v das Volumen bedeutet, für welches letztere als Einheit das Volum der Kohlensäure bei 0° und 1 atm. Druck gilt. Die übrigen Gröfsen sind Constanten und zwar ist nach Sarrau $R = \frac{1}{273}$, $K = 0{,}016551$, $2 = 1{,}00258$, $\alpha = 0{,}001150$ und $\beta = 0{,}000703$. Zur Berechnung einer Isopykne für eine bestimmte, auf Wasser von 4° bezogene Dichte d kann diese Gleichung folgendermafsen benutzt werden. Ist m die Masse der zum Versuche genommenen Kohlensäure und s ihr auf Wasser von 4° bezogenes specifisches Gewicht, so ist $m = v.s$. Da nun nach obiger Definition v für Kohlensäure $= 1$ ist, so ist $m = 0{,}001977$ und infolge dessen $v = \frac{0{,}001977}{d}$. Die derart sich ergebenen Ausdrücke für v braucht man nur in die obige Gleichung einzusetzen und für die verschiedenen Werthe von T entsprechende

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 383 bis 404. — [2]) Compt. rend. 101, 941 (1885, in den JB. nicht übergegangen).

von p zu berechnen, um die Isopykne für die Dichte d oder kurz die Isopykne d zu gewinnen. Als ein Hauptresultat ist aus den Untersuchungen hervorzuheben, dafs hiernach der Begriff der *kritischen Temperatur* als einer Temperatur, oberhalb welcher die Verflüssigung eines Gases, selbst bei den stärksten Drucken, unmöglich ist, unbegründet erscheint. Auch ist die kritische nicht diejenige Temparatur, bei welcher die Flüssigkeit und deren gesättigter Dampf die gleiche Dichte zeigen [1]; der Unterschied der Dichten zwischen Flüssigkeit und Dampf ist allerdings bei dieser Temperatur sehr gering, aber nicht gleich Null. Wroblewski neigt sich vielmehr der Annahme zu, dafs es eine präcise Definition des kritischen Punktes nicht gäbe, weil zumal der Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und umgekehrt ein durchaus continuirlicher sei. Durch das Experiment bestimmt, mufs er diejenige sein, bei welcher die Flüssigkeit optisch von ihrem Gase nicht mehr zu unterscheiden ist. Die kritische Temperatur entspricht infolge dessen dem *kritischen Druck*, bei welchem gleichfalls Flüssigkeit und Gas nicht von einander unterschieden werden können.

A. Perot [2]) hat, um das *specifische Volum* eines gesättigten *Dampfes* zu messen, einen *Apparat* construirt, bestehend aus einem Heizbade aus Bronce von 12 cm innerem Durchmesser, in welchem sich eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit vollgefüllte Blase neben einem für Dampfdichtebestimmungen gebräuchlichen Ballon befindet, dessen Hals zu einer Spitze ausgezogen ist. Auf dieser liegt ein Platindraht zweimal aufgewickelt, mit Hülfe dessen man nach Belieben einen Strom hindurch führen kann mittelst Drähten, von denen der eine (isolirt durch ein Glasrohr) das Heizbad durchbricht. Nunmehr macht man im Apparat ein Vacuum, schmilzt das dazu dienende, soeben erwähnte Rohr zu und erhitzt das Ganze im Oelbade auf die gewünschte Temperatur, wonach die Blase zerbricht und der Dampfdichteballon sich mit dem Dampfe der Substanz füllt. Um endlich den Ballon luftdicht zu verschliefsen resp. auf die Wage bringen

---

[1]) Vgl. Jamin, JB. f. 1883, 73. — [2]) Compt. rend. 102, 1369.

zu können, erhitzt man den seine Spitze umgebenden Platindraht mittelst des Stromes zum Glühen, wodurch die letztere zuschmilzt. Mit Hülfe einer derartigen genauen Bestimmung eines Dampfvolums läfst sich auch nach folgender von Carnot gegebenen Gleichung das *mechanische Wärmeäquivalent* (E) bestimmen:

$$\lambda = \frac{1}{E} \; T(u' - u) \; \frac{dp}{dT}.$$

In dieser bedeutet λ die latente Verdampfungswärme, T die absolute Temperatur, u' das specifische Volum des Dampfes, u dasjenige der entsprechenden Flüssigkeit und p den in Kilogrammen per Quadratmeter ausgedrückten Druck.

R. Schulze[1]) brachte eine Abänderung an dem von E. Wiedemann[2]) construirten *Pyknometer* an, bestehend in einer oben angeschmolzenen offenen Röhre, durch welche die während des Einfüllens von Wasser entstehenden Luftblasen mit Leichtigkeit entweichen können. Um diese Röhre (welche später zur Luftpumpe führt) sowohl wie um das Einfüllrohr werden Gummibänder gezogen, welche sie während der Operation luftdicht mit dem Pyknometer verbinden. Später beim Wägen werden die Röhren mit aufgeschliffenen Kappen versehen.

A. Handl[3]) beschrieb ein verbessertes *pneumatisches Densimeter*.

Aus einer gröfseren Untersuchung von R. Hennig[4]) über die *Volumänderungen* von *Messing*, *Zink*, *Kupfer* und *Eisen*, deren einzelne Daten hier nicht wiedergegeben werden können, seien folgende Resultate hervorgehoben: Gegossene Messingkörper zeigen eine beträchtliche Abnahme der *Dichte* nach innen. Der Betrag der Aenderung erreicht in den meisten Fällen etwa 4 Proc., in einem Falle sogar mehr als 6 Proc. der mittleren Dichte. Im starken Messingdraht oder Messingblech bleiben dagegen die Dichteschwankungen unter dem Betrage von 1 Proc. Zinkgufs erwies sich im hohen Grade homogen und kaum minder auch Kupfer, dessen Gufsstücke sowie das Metall in Form von Draht und Blech 1,5 bis höchstens 3 Prom. Schwankungen zeigte. *Gufs-*

---

1) Ann. Phys. [2] 28, 144. — 2) JB. f. 1882, 34 f. — 3) Ann. Phys. Beibl. 10, 317. — 4) Ann. Phys. [3] 27, 321 bis 376.

eisen ergab Dichteschwankungen bis nahe an 1 Proc. und zwar eine Abnahme der Dichte in der Richtung von unten nach oben. Ein *Stahl* dagegen, welcher eine starke mechanische Bearbeitung erfahren hatte, war sehr homogen.

L. Cailletet und Mathias [1]) haben die *Dichten* einiger verflüssigter *Gase* sowie ihrer gesättigten *Dämpfe* bestimmt. Sie bedienten Sich zur Bestimmung der Dampfdichte einer genügend dicken, genau calibrirten Glasröhre, welche unten an ein cylindrisches, etwa 60 ccm fassendes Reservoir von Glas angeschmolzen war. Die graduirte Röhre, welche, wie das Reservoir, mehrere Hundert Atmosphären Druck aushalten kann, ist mit einer gläsernen Hülle umgeben, welche eine Flüssigkeit von constanter Temperatur enthält, und wird das Reservoir aufgeschraubt auf die Röhre des Cailletet'schen Druckapparats [2]). Ist sodann nach der Compression die Temperatur constant geworden, während sich eine bestimmte Menge verflüssigtes Gas in der Röhre ansammelte, so vermindert man den Druck sehr langsam, bis der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwunden ist, und notirt alsdann Temperatur und Druck, letzteren durch eine Vorrichtung am Apparat. Da nunmehr das Volum des Gases (resp. gesättigten Dampfes) durch die graduirte Röhre bekannt ist und auch das Gewicht desselben festgestellt werden kann, so läfst sich daraus die Dichte in bekannter Weise berechnen. Auf die Art wurde für *Stickoxydul* (Protoxyde d'azote) gefunden: d bei $-28^0 = 0{,}0378$, bei $-1{,}5^0 = 0{,}0785$, bei $+ 33{,}9^0 = 0{,}265$; für *Aethylen* bei $-30^0 = 0{,}0329$, bei $-2{,}0^0 = 0{,}0831$, bei $+8{,}9^0 = 0{,}105$; für *Kohlensäure* bei $-23^0 = 0{,}057$, bei $+0{,}5^0 = 0{,}0983$, bei $+15{,}7^0 = 0{,}171$ und endlich bei $+30{,}2^0 = 0{,}350$. Zur Messung der Dichten der aus den Gasen bereiteten Flüssigkeiten verwendeten Sie einen, dem obigen ähnlichen Apparat, welcher ein gröfseres Gasreservoir (600 ccm fassend) trug, welches letztere auf eine gröfsere eiserne, Quecksilber enthaltende Röhre aufgeschraubt werden konnte. Mittelst eines seitlichen Ansatzrohres endlich wurde an das Gasreservoir ein U-förmiges Glasrohr angebracht, dessen Zweige $^1/_2$ m Höhe und 1,5 mm Durchmesser

[1]) Compt. rend. 102, 1202. — [2]) JB. f. 1883, 73.

besafsen, in Cubikcentimetern eingetheilt waren und eine kleine Menge Quecksilber enthielten. Comprimirt man sodann das im Reservoir enthaltene Gas mittelst des Druckapparats, während man zugleich einen der Schenkel des U-Rohrs abkühlt, so destillirt vermöge einer bekannten physikalischen Thatsache in dasselbe etwas Flüssigkeit hinein und drückt das Quecksilber hinab. Man hat jedoch dafür zu sorgen, dafs auch in dem anderen Schenkel des Rohrs so viel condensirt wird, dafs die Capillarerscheinungen aufser Betracht kommen können; zur Berechnung von x (der Dichte) dient endlich die Gleichung: $hx = h'\delta + (h - h')\,d$, in welcher h die Differenz der Höhen der in den Schenkeln des U-Rohrs condensirten, h' und δ die relative Höhe (gegenüber der früheren) resp. die Dichte des Quecksilbers, sowie d die Dichte des bei t^0 gesättigten Dampfes bedeuten. Die obigen Gase gaben derart als Flüssigkeiten folgende Dichten: *Stickoxydul*: bei —20,6° = 1,002, bei —2,2° = 0,912, bei 23,7° = 0,698; *Aethylen*: bei —21° = 0,414, bei — 3,7° = 0,353, bei + 6,2° = 0,306; *Kohlensäure*: bei — 34° = 1,057, bei —1,6° = 0,910, bei + 22,2° = 0,726. Construirt man graphische Curven für die Dichten einerseits der gesättigten Dämpfe, andererseits der Flüssigkeiten der drei Verbindungen, so findet man, dafs die *Dichten* der Flüssigkeiten im *kritischen Punkte* mit denjenigen ihres gesättigten Dampfes zusammenfallen, wonach also die Jamin'sche[1]) Definition ihre Richtigkeit hätte. Kohlensäure würde danach bei der kritischen Temperatur (+ 32°) resp. im gesättigten Gaszustande die Dichte 0,46, Stickoxydul (kritische Temperatur = 37°) 0,41 und endlich Aethylen (kritische Temperatur = 12½°) 0,22 besitzen.

K. Olszewski[2]) hat nach der früher[3]) schon erwähnten Methode die *Dichte* des *Methans* sowie von Neuem diejenige des *flüssigen Sauerstoffs*[4]) und des *flüssigen Stickstoffs*[5]) bestimmt. Für jenes fand Er bei —164° unter 736 mm d = 0,4148 (Mittel aus drei Versuchen), für den Sauerstoff bei —181,4° d = 1,110 bis 1,137 (unter 736 bis 747 mm) und endlich für Stickstoff d = 0,859 bis 0,905 (unter 739,7 bis 748 mm).

---

[1]) JB. f. 1883, 73. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 686. — [3]) JB. f. 1884, 75. — [4]) Daselbst und JB. f. 1883, 75. — [5]) JB. f. 1883, 75.

E. Lommel[1]) beschrieb eine *aërostatische Waage* zur Bestimmung der *specifischen Gewichte* der *Gase*.

L. Amat[2]) construirte eine *Pipette* zur Bestimmung des *specifischen Gewichts* von *Flüssigkeiten*, welche im Wesentlichen aus einer geraden, in Millimetern eingetheilten, mit Kautschukkugel und seitlichem Rohr (zum Ansaugen) versehenen Röhre besteht, an welche oben ein U-förmiges Rohr angeschmolzen ist. Letzteres dient als Manometer, welches, mit einer Flüssigkeit gefüllt, in seinen einzelnen Zweigen einen Niveauunterschied zeigen wird, nachdem in die Röhre eine auf das specifische Gewicht zu prüfende andere Flüssigkeit eingesaugt ist. Ist d die gesuchte Dichte, a die Höhe der aufgesaugten, d' die Dichte der im Manometer enthaltenen Flüssigkeit, b die Niveaudifferenz in den Schenkeln des letzteren, so ist: $a/b = d'/d$ oder $d = b/a \,.\, d'$. Ist die Manometerflüssigkeit Wasser, so ist d' (dem Gebrauche gemäfs) $= 1$; woraus folgt $d = b/a$. Indefs ist letzterer Ausdruck für die Praxis nicht ganz zutreffend, wegen des Meniscus der Flüssigkeit in der Versuchsröhre. Nennt man diesen (experimentell nach Millimetern festzustellenden) Meniscus c, so wird die Gleichung für d: $d = \frac{b}{a - c}$. — Die Zweckmäfsigkeit der Pipette wurde an Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Schwefelsäure geprüft, wonach sich herausstellte, dafs die Bestimmungen damit bis auf die zweite Decimalstelle richtig waren, der *Apparat* daher für die gewöhnlichen Bestimmungen sich als ausreichend erwies.

G. Th. Gerlach[3]) bestimmte die *specifischen Gewichte* einiger *Salzlösungen* und zwar durch Vergleichen des Gewichts der Substanz in der Luft mit dem Gewichte eines gleich grofsen Volums *Petroleum*, welches letztere das specifische Gewicht 0,8015 bei 19,5° (bezogen auf Wasser von 4°) besafs. Folgendes waren die Resultate; die specifischen Gewichte der Lösungen sind bei 17,5° genommen, sowie auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen:

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 144. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 482. — [3]) Chem. Centr. 1886, 786.

Specifisches Gewicht der Lösungen von	Procente in Lösung								
	5	10	15	20	25	30	40	50	60
Essigs. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,470	—	1,0490	—	1,1005	—	1,1545	1,2105	1,2685	1,3285
Essigs. Natrium (+ $3 H_2O$) Sp. G. = 1,170	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795	—	—	—	—
Weins. Kalium (wasserfrei) Sp. G. = 1,942	—	1,0650	—	1,1350	—	1,2110	1,2930	1,3815	—
Weinsaures Natrium-Kalium (+ $4 H_2O$) Sp. G. des wasserfreien = 1,944	—	1,0510	—	1,1050	—	1,1620	1,2230	1,2890	—
Salpetersaures Ammonium Sp. G. = 1,74	—	1,0425	—	1,0860	—	1,1310	1,1790	1,2300	1,2835
Salpetersaures Calcium (+ $2 H_2O$) Sp. G. = 2,00	—	1,059	—	1,124	—	1,195	1,272	1,355	1,445

(Specifische Gewichte.)

Von *Kalialaun* und *Oxalsäure* wurden ferner noch folgende specifische Gewichte gefunden:

Specifische Gewichte der Lösungen von	Procente in Lösung						
	2	4	6	8	10	12	13
Kalialaun (krystallisirt) Sp. G. = 1,72 . . .	—	1,0205	—	1,0415	—	1,0635	1,0690
Oxalsäure (krystallisirt) Sp. G. = 1,630 . . .	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035	1,042	1,0455

(Spec. Gew.)

Endlich wurden noch folgende Werthe der specifischen Gewichte (bezogen auf Wasser von 4°) für folgende Körper

festgestellt: *Kohlensaures Kalium* $K_2CO_3 . 2H_2O$ = 2,043 und $K_2CO_3 . 4H_2O$ = 1,997. Krystallisirtes *essigsaures Kalium* (+ H_2O) = 1,415; *schwefelsaures Mangan* (+ $4H_2O$) = 2,107; *unterschwefligsaures Natrium* (wasserfrei) = 1,667; *Natriumhydrat* $(Na_2O)_2 . 3H_2O$ = 1,829; *Kaliumhydrat* $K_2O . 3H_2O$ = 1,987.

L. Zehnder[1]) schlug zur Bestimmung des *specifischen Gewichts eines leicht löslichen Körpers* vor, diesen nach der Wägung in ein Pyknometer zu bringen, letzteres in umgekehrter Stellung unter Wasser zu öffnen, so dafs der Körper herausfällt und das von demselben verdrängte Volum Luft durch Wasser ersetzt wird, sowie endlich wieder zu wägen. Man hat auf die Art das Volum nebst dem Gewicht des Körpers, das Gewicht des gleichen Volums Wasser und somit das specifische Gewicht desselben ermittelt. Das zu dem Zwecke construirte gläserne *Pyknometer* ist cylinderförmig, mit flachem, sorgfältig aufgeschliffenem Deckel, der in der Mitte trichterförmig gebildet ist und in eine Capillare von etwa 1/2 mm lichter Weite ausgezogen wird. Um die nach dem Einfüllen und Wägen des zu bestimmenden Körpers im Apparat (dessen Volum natürlich genau zu bestimmen ist) verbleibende Luft genau zu messen, dient ein mit Wasser gefüllter Trichter, dessen Rohransatz zweimal, d. h. ∾ förmig gebogen, sowie mit einer Spitze von 1 mm lichter Weite versehen ist. In diesen wird das betreffende Luftvolum unter Wasser umgefüllt, während sich zugleich die Substanz auflöst und die ihr anhängende Luft gleichfalls in den ∾ förmigen Theil des Trichters strömt. Aus letzterem, welcher so geräumig sein mufs, dafs die Luft in dem oberen Theil des Kniestücks Platz findet, mufs diese von Neuem in das unter Wasser umgestülpte Pyknometer, und zwar mit Hülfe der Spitze, welche an diejenige des Apparats angesetzt wird, eintreten. Indem man dann denselben derart unter Wasser befestigt, dafs aufsen und innen die Höhe des letzteren gleich ist, läfst man ihn in dieser Lage bis zum Ausgleich des Druckes und der Temperatur innerhalb und aufserhalb, notirt sich die Daten hierfür und wägt nunmehr sogleich das Fläschchen (Pyknometer) mit dem Inhalt,

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 249 bis 262.

wonach man die zur Berechnung nöthigen Zahlen besitzt. Das durch Differenz des Volumens des Pyknometers minus dem für den Körper eingedrungenen Wasser gefundene Volum v ist in bekannter Weise zu reduciren, wonach man hat $v_0 = v/(1 + \alpha t) . h/760$; in welcher Formel v_0 das gesuchte Volum beim Eintauchen des Pyknometers, v das gefundene Volum beim Herausnehmen desselben, $t = t_2 - t_1$ [Temperaturdifferenz der Luft des Pyknometers beim Eintauchen (t_1) und beim Herausnehmen (t_2)], sowie $h = 760 + h_2 - h_1$ ist, also gleich der Barometerdifferenz beim Eintauchen (h_1) und beim Herausnehmen (h_2) in Millimetern, und endlich α den Ausdehnungscoefficienten der Luft bedeutet. Um die Differenz $v - v_0$ hat sich die mit dem Pyknometer eingetauchte Luft bis zum Herausnehmen ausgedehnt; das durch Wägung gefundene Wassergewicht oder Körpervolum ist daher um diese Differenz zu vermehren, um das corrigirte Körpervolum zu erhalten. Das *specifische Gewicht* ist also gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch dieses corrigirte Körpervolum. Im Uebrigen mufs noch eine Correction für die Capillarität des Pyknometers angebracht werden, welche man (in Millimetern) leicht durch Eintauchen einer gleich weiten Glasröhre in Wasser finden kann. — Die im Original sorgfältig aufgeführten, zum Gelingen der Operation nothwendigen Handgriffe können hier füglich übergangen werden; es ist nur zu bemerken, dafs, wenn es sich um weniger genaue Ermittelungen handelt, man die Temperatur- und Druckcorrectionen fallen lassen kann, wenn man bei möglichst constantem Barometerdruck und in einem Zimmer von sehr constanter Temperatur arbeitet, in welcher man das Pyknometer, sowie das letzte Wasser genügend lange hat stehen lassen. Das specifische Gewicht ist dann einfach gleich dem Quotienten aus dem Körpergewicht durch das Gewicht des eingedrungenen Wassers.

S. v. Wroblewski[1]) bestimmte die *Dichte* der flüssigen atmosphärischen *Luft*[2]) und zwar durch Messung des Gases, welches, nachdem es verflüssigt war, ein Gefäfs von bekanntem

---

[1]) Compt. rend. 102, 1010. — [2]) JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69.

Volum füllte. Man erhält auf die Weise eine Zahl, welche man mit Hülfe der Daten für den verflüssigten Sauerstoff[1]) als auch den flüssigen *Stickstoff*[1]) berechnen kann. Für den Sauerstoff gab Er noch folgende, früher[2]) nicht erwähnte Formel: $d = 1,212 + 0,00428\,T - 0,0000529\,T^2$, in welcher d die Dichte, bezogen auf Wasser von 4° und T die absolute Temperatur bedeutet, welche Formel zwischen — 118° (wo die Dichte des Sauerstoffs gleich 0,6 ist) und — 200° gilt, bei welcher letzteren Temperatur die Dichte unter 20 mm Druck $d = 1,24$ beträgt. Für den *Stickstoff* erhielt Er folgende Resultate:

Temperatur	Druck in atm.	Tension des gesättigten Dampfes in atm.	Dichte, bez. auf Wasser von 4°	Ausdehnungs-coefficient
— 146,6°	38,45	32,2	0,4552	—
— 153,7°	30,65	20,7	0,5842	0,0311
— 193,0°	1,00	1,0	0,83	0,007536
— 202,0°	0,105	0,105	0,866	0,004619

Es ist daher bei der kritischen Temperatur (— 146°) des Stickstoffs[3]) dessen Dichte = 0,45, sowie in der Nähe seines Erstarrungspunktes (— 203°) annähernd = 0,9. Das *Atomvolum* desselben ist daher ungefähr = 15,5. Aus obigen Daten für Sauerstoff und Stickstoff berechnete Er nunmehr die Dichte der flüssigen Luft bei — 146,6° (der kritischen Temperatur) und 45 atm. (dem kritischen Druck) gleich 0,6. Da die Luft im Uebrigen, wie schon früher[4]) erwiesen, sich auch bei der Compression als ein Gemenge verhält, so kann man ihre Dichte im flüssigen Zustande weder unter Atmosphärendruck, noch im Vacuum experimentell bestimmen. Unter obigem Druck wie bei obiger Temperatur ergab der Versuch $d = 0,59$. — Hierzu machte E. H. Amagat[5]) eine Bemerkung, welche wesent-

[1]) JB. f. 1883, 75; f. 1884, 324. — [2]) JB. f. 1884, 324; f. 1885, 69. — [3]) JB. f. 1884, 198 f. — [4]) JB. f. 1885, 69. — [5]) Compt. rend. 102, 1100.

lich das *Atomvolum* des *Sauerstoffs* respective dessen Dichte betraf[1]).

R. Gartenmeister[2]) hat eine gröfsere Reihe normaler *Fettsäureester* auf ihre *Siedepunkte*, sowie ihre *specifischen Volumina*[3]) untersucht und ist zu folgenden, tabellarisch zusammengestellten Resultaten gekommen:

Fettsäureester	Siedepunkt B_0 760 mm		Spec. Gew. bei 0°		Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	Spec. Volumen	
	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter	Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter			Gartenmeister	Mittel früh. Beobachter
Ameisensäure-Methyläther	—	32,5°	—	1,0009	0,9554	1,0488	—	62,7
„ -Aethyläther	55,0°	54,1°	0,9445	0,9422	0,8725	1,0825	84,6	84,8
„ -Propyläther	81,0°	81,4°	0,9250	0,9204	0,8270	1,1180	106,2	106,7
„ -Butyläther .	106,9°	—	0,9108	—	0,7972	1,1425	127,6	—
„ -Amyläther .	130,4°	—	0,9018	—	0,7692	1,1723	150,5	—
„ -Hexyläther .	153,6°	—	0,8977	—	0,7484	1,1995	173,3	—
„ -Heptyläther	176,7°	—	0,8937	—	0,7308	1,2229	196,7	—
„ -Octyläther .	198,1°	—	0,8929	—	0,7156	1,2477	220,3	—
Essigsäure-Methyläther .	57,3°	57,1°	0,9643	0,9600	0,8873	1,0868	83,2	83,6
„ -Aethyläther . .	77,5°	77,2°	0,9253	0,9245	0,8272	1,1182	106,1	106,1
„ -Propyläther . .	101,8°	102,1°	0,9093	0,9102	0,7934	1,1463	128,4	128,2
„ -Butyläther . .	124,5°	125,1°	0,9016	0,9000	0,7683	1,1734	150,6	151,2
„ -Amyläther . .	147,6°	148,9°	0,8948	0,8963	0,7461	1,1992	173,8	173,8
„ -Hexyläther . .	169,2°	169,5°	0,8902	—	0,7267	1,2250	197,7	—
„ -Heptyläther . .	191,3°	191,6°	0,8891	0,8875	0,7134	1,2462	221,0	221,4
„ -Octyläther . .	210,0°	—	0,8847	0,8848	0,6981	1,2672	245,8	245,8
Propionsäure-Methyläther	79,5°	79,1°	0,9403	0,9396	0,8393	1,1203	104,6	104,6
„ -Aethyläther	—	98,8°	—	0,9114	0,7970	1,1434	—	127,7
„ -Propyläther	122,6°	122,1°	0,9023	0,9005	0,7719	1,1690	149,9	150,1
„ -Butyläther .	145,4°	146,0°	0,8953	0,8961	0,7489	1,1955	173,2	173,2
„ -Heptyläther	208,0°	—	0,8846	—	0,6946	1,2736	247,1	—
„ -Octyläther .	226,4°	—	0,8833	—	0,6860	1,2876	270,5	—
Buttersäure-Methyläther .	102,3°	102,3°	0,9194	0,9202	0,8026	1,1455	126,7	126,6
„ -Aethyläther .	120,9°	120,3°	0,9004	0,9004	0,7689	1,1710	150,5	150,3

[1]) Siehe JB. f. 1885, 46. — [2]) Ann. Chem. 233, 249 bis 315. — [3]) Vgl. namentlich die JB. f. 1883, 63 bis 72 erwähnten Arbeiten.

Fettsäureester	Siedepunkt B_0 760 mm Gartenmeister	Siedepunkt B_0 760 mm Mittel früh. Beobachter	Spec. Gew. bei 0° Gartenmeister	Spec. Gew. bei 0° Mittel früh. Beobachter	Spec. Gewicht beim Siedepunkt	Volumen beim Siedepunkt	Spec. Volumen Gartenmeister	Spec. Volumen Mittel früh. Beobachter
Buttersäure-Propyläther .	—	143,2°	—	0,8929	0,7455	1,1981	—	174,0
" -Butyläther . .	165,7°	164,6°	0,8878	0,8876	0,7264	1,2222	197,8	197,8
" -Amyläther . .	184,8°	—	0,8832	—	0,7092	1,2454	222,3	—
" -Hexyläther . .	205,1°	—	0,8825	—	0,6963	1,2674	246,4	—
" -Heptyläther .	225,2°	—	0,8827	—	0,6869	1,2850	270,2	—
" -Octyläther . .	242,2°	244,5°	0,8794	0,8752	0,6751	1,3028	295,6	297,8
Valeriansäure-Methyläther	127,3°	—	0,9097	—	0,7767	1,1713	149,1	—
" -Aethyläther	144,7°	145,5°	0,8939	0,8940	0,7443	1,2010	174,3	174,5
" -Propyläther	167,5°	—	0,8888	—	0,7264	1,2236	197,8	—
" -Butyläther .	185,8°	—	0,8847	—	0,7095	1,2465	222,1	—
" -Amyläther .	203,7°	—	0,8812	—	0,6982	1,2621	245,8	—
" -Hexyläther .	223,8°	—	0,8797	—	0,6823	1,2893	272,0	—
" -Heptyläther	243,6°	—	0,8786	—	0,6708	1,3097	297,4	—
" -Octyläther .	260,2°	—	0,8784	—	0,6618	1,3272	322,6	—
Capronsäure-Methyläther .	149,6°	150,0°	0,9039	0,9136	0,7536	0,1994	172,2	170,3
" -Aethyläther .	166,6°	167,2°	0,8888	0,8904	0,7269	1,2227	197,7	197,5
" -Propyläther .	185,5°	—	0,8844	—	0,7097	1,2462	222,2	—
" -Butyläther .	204,3°	—	0,8824	—	0,6978	1,2646	246,0	—
" -Heptyläther .	259,4°	—	0,8769	—	0,6594	1,3298	323,9	—
" -Octyläther .	275,2°	—	0,8748	—	0,6509	1,3440	349,6	—
Heptylsäure-Methyläther .	172,1°	—	0,8981	—	0,7325	1,2261	196,2	—
" -Aethyläther .	187,1°	188,4°	0,8861	0,8869	0,7105	1,2471	221,9	222,1
" -Propyläther .	206,4°	—	0,8824	—	0,6965	1,2670	246,5	—
" -Butyläther .	225,1°	—	0,8807	—	0,6839	1,2878	271,3	—
" -Heptyläther .	274,6°	277,0°	0,8761	0,8757	0,6496	1,3488	350,2	—
" -Octyläther . .	290,4°	—	0,8757	—	0,6419	1,3651	376,2	—
Octylsäure-Methyläther . .	192,9°	—	0,8942	—	0,7163	1,2483	220,1	—
" -Aethyläther . .	205,8°	207,5°	0,8842	0,8864	0,6980	1,2668	245,9	245,9
" -Propyläther . .	224,7°	—	0,8805	—	0,6867	1,2823	270,3	—
" -Butyläther . .	240,5°	—	0,8797	—	0,6745	1,3042	295,9	—
" -Heptyläther . .	289,8°	—	0,8754	—	0,6405	1,3668	377,0	—
" -Octyläther . .	305,9°	—	0,8755	0,8744	0,6318	1,3858	404,3	404,8
Nonylsäure-Methyläther .	213,5°	213,6°	0,8918	0,8907	0,7024	1,2696	245,7	246,0

Aus obenstehender Tabelle, leichter noch aus den im Original ausgearbeiteten Tabellen der Differenzen der *Siedepunkte* ist zu ersehen, dafs 1) die Differenz zwischen Methyl- und Octyläther der gleichen Säure um so kleiner, je höher der Kohlenstoffgehalt derselben ist und mithin die Differenz zwischen den Siedepunkten des Ameisen- und Octylsäureesters des gleichen Alkohols um so kleiner, je grösser der Kohlenstoffgehalt des letzteren ist. 2) Die Siedepunkte *metamerer Ester* sind von einander verschieden und zwar derart, dafs der Siedepunkt des Ameisensäureesters höher liegt als derjenige des metameren Methylesters (Ausnahme: Ameisensäure-Aethyläther, welcher niedriger siedet als Essigsäure-Methyläther). Die Differenz zwischen den Siedepunkten der metameren Ameisensäure- und -Methylester nimmt allgemein mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zu, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ameisensäure	Differenz	Methyläther	
Aethyläther	55,0	— 2,3	57,3	Essigsäure-
Propyläther	81,0	+ 2,5	79,5	Propionsäure-
Butyläther	106,9.	4,6	102,3	Buttersäure-
Amyläther	130,4	3,1	127,3	Valeriansäure-
Hexyläther	153,6	4,0	149,6	Capronsäure-
Heptyläther	176,7	5,5	171,2	Heptylsäure-
Octyläther	198,1	5,2	192,9	Octylsäure-

Ferner liegen die Siedepunkte der Essigsäureester sämmtlich höher als diejenigen der metameren Aethylester. Für die metameren Ester ergab sich zudem, dafs (mit Ausnahmen) die in einer nach dem Kohlenstoffgehalte des Säureradicals geordneten Reihe zwischen den Ameisensäure- und den Methylestern stehenden einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, als die Endglieder der Reihe [z. B. Essigsäure-Aethyläther (Siedepunkt 77°) siedet niedriger als Ameisensäure-Propyläther (Siedepunkt 81°) oder Propionsäure-Methyläther (Siedepunkt 79°)]. Endlich ist auch die Differenz zwischen dem Siedepunkte eines (höheren) Ameisensäure- und demjenigen eines (isomeren) Essigsäureesters gröfser, als die Differenz zwischen dem des gleich zusammengesetzten Methyl- und Aethylesters einer anderen Säure (Ausnahme zeigt die Differenz zwischen Valeriansäure-Methyläther und Buttersäure-Aethyläther gegenüber derjenigen von Ameisensäure-Amyläther und

Essigsäure-Butyläther). Für die *specifischen Gewichte* bei 0° lassen sich aus obiger Tabelle ähnliche Regelmäfsigkeiten als für die Siedepunkte erkennen. Bei metameren Estern entspricht im Allgemeinen dem höheren Siedepunkte eine gröfsere Dichte, der gröfseren Siedepunktsdifferenz eine gröfsere Dichtedifferenz (Ausnahme bilden die Ameisensäureester, welche aufser dem Ameisensäure-Aethyläther trotz des höheren Siedepunktes eine geringere Dichte als die metameren Methylester besitzen). Aehnlich verhalten sich die specifischen Gewichte beim Siedepunkte. — Was endlich die Beziehungen der *specifischen Volumina* beim Siedepunkte betrifft (die natürlich den specifischen Gewichten beim Siedepunkte analog sind), so ergiebt sich speciell: 1) Dafs sowohl die Differenzen zwischen dem Methyl- und Octyläther der gleichen Säure, als auch zwischen Ameisen- und Octylsäureäther des gleichen Alkohols mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte wachsen, und zwar in regelmäfsiger Weise, um etwa 3,8 im Mittel (wie aus einer beigefügten Tabelle genauer zu ersehen ist). 2) Die specifischen Volumina *metamerer Ester* weichen in der Regel nicht mehr als um die Gröfse 1,5 von einander ab; dasjenige des Methylesters ist in allen Fällen kleiner als das des metameren Ameisensäureesters, und nehmen die Differenzen mit wachsendem Kohlenstoffgehalte ab, folgender Zusammenstellung gemäfs:

	Ameisensäure	Differenz	Methyläther	
Aethyläther	84,6	1,4	83,2	Essigsäure-
Propyläther	106,2	1,6	104,6	Propionsäure-
Butyläther	127,6	0,9	126,7	Buttersäure-
Amyläther	150,5	1,4	149,1	Valeriansäure-
Hexyläther	173,3	1,1	172,2	Capronsäure-
Heptyläther	196,7	0,5	196,2	Heptylsäure-
Octyläther	220,3	0,2	220,1	Octylsäure-

Auch haben in den nach dem Kohlenstoffgehalte des Säureradicals geordneten Reihen metamerer Ester diejenigen, welche zwischen dem Ameisensäure- und Methyläther stehen, im Allgemeinen ein gröfseres specifisches Volumen als die Endglieder. — Der Abhandlung ist endlich eine Zusammenstellung der *Ausdehnung* obiger *Ester* beigegeben, woraus zu folgern ist: 1) Unter metameren Estern zeigen die Ameisensäureester die schwächste

Ausdehnung, sodann die Methylester; 2) die Ausdehnung metamerer, zwischen den Ameisensäure- und Methylestern stehender Ester ist nahezu gleich; jedoch ist 3) die Ausdehnung der Essigsäureester stets etwas geringer als diejenige der metameren Aethylester.

W. Lossen[1]) zog aus vorstehenden Untersuchungen Gartenmeister's, sowie aus noch nicht veröffentlichten Beobachtungen den Schlufs, dafs die Regel von Kopp[2]), wonach das *Volum* von CH_2 in organischen Verbindungen (mithin das *Atomvolum* des *Kohlenstoffs* selbst) eine constante Gröfse, irrig sei. Vielmehr entsprechen der constanten Differenz CH_2 regelmäfsig *wachsende* Volumdifferenzen. Ebensowenig gilt der Satz, dafs 1 At. Kohlenstoff 2 At. Wasserstoffe ohne wesentliche Aenderung des Volums ersetzt, allgemein, wenn auch im Speciellen einige Körper dieser Forderung genügen. Letzteres ist der Fall für die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe C_nH_{2n+2}, verglichen mit dem Benzol und seinen Homologen, nicht aber mit anderen Kategorien von Kohlenwasserstoffen; z. B. haben Octan (186,3) und Cymol (184) fast gleiches, dagegen Octan und Hexahydronaphtalin ($C_{10}H_{14}$ = 171,2) ungleiches specifisches Volum. Was das Atomvolum des *Sauerstoffs* betrifft, so ist die Ableitung desselben aus dem Molekularvolum des Wassers (= 18,8) unzulässig, wenn H = 5,5 aus demjenigen für CH_2 abgeleitet ist und man daher setzt O = 18,8 — 11 = 7,8. Leitet man indefs von dem Molekularvolum der Alkohole und Phenole (gegenüber den Kohlenwasserstoffen) den Werth für Sauerstoff ab, so erhält man Resultate, wonach derselbe zwischen 3,6 und 6,0 schwankt; ja man erhält noch gröfsere Schwankungen (zwischen 1,3 und 11,6), wenn man die Differenzen zwischen Alkoholen und Glycolen, Säuren und Oxysäuren, sowie Aldehyden und Säuren nimmt. Nicht so grofse, aber doch sehr bemerkenswerthe Unterschiede zeigen sich bei der Bestimmung des Atomvolums von *Chlor*, nach den Angaben von Vollmar[3]) berechnet, welches eine Schwankung für Cl zwischen 20,6 und 23,2 ergiebt und das ebenso wie oben für

[1]) Ann. Chem. 233, 316. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff. — [3]) JB. f. 1882, 45 f. (Städel, Hahn und Vollmar).

CH_2 angegeben, bei steigender Substitution einen steigenden Werth ergiebt.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Horstmann[1]) ist zu entnehmen, dafs die nach Kopp[2]) übliche Vergleichung der *Molekularvolumina* bei ihren Siedepunkten allgemein nicht so einfache Resultate ergiebt, wie die von Ersterem zu empfehlende Methode, wonach die Substanzen bei einer einheitlichen Vergleichstemperatur, z. B. bei 0°, auf ihr Volum untersucht werden. Zu dem Ende wurden von Ihm eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren und Estern mit ihrem (bekannten) Molekularvolum verglichen und derart in der That festgestellt, dafs in einer gröfseren Anzahl von Fällen scheinbare, nach der Koppschen Regel sich ergebende Ausnahmen nicht mehr als solche zu gelten haben. Was namentlich das Atomvolum des *Sauerstoffs* betrifft, so zeigte sich, dafs, bei 0° genommen, dasselbe *negativ* ist, mithin *Alkohol* und *Phenole* ein *kleineres* Molekularvolum als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe besitzen. Es scheint zudem, dafs dem Atomvolum des Sauerstoffs keine verschiedene Gröfse bei verschiedener Constitution der Körper zukomme, und endlich, dafs allgemein eine Vergleichsmethode unter verschiedenen Temperaturen zu unsicheren Resultaten führe.

Aus einer gröfseren Arbeit von G. A. Hagemann[3]), betitelt: Studien über das *Molekularvolumen* einiger Körper, seien hier, da das darin Enthaltene zumeist eine Zusammenstellung bekannter Facta ist, aus welchen durch Rechnung Folgerungen gezogen wurden, nur folgende Schlufsergebnisse hervorgehoben: 1) Wässerige *Lösungen* sind wesentlich chemische Verbindungen, die sich physikalisch durch Molekular-*Contraction* und *Wärme*tönung äufsern. 2) Die Molekular-Contraction bei der wässerigen Auflösung eines Körpers ist ein Mittel zur Beurtheilung einer Seite der *chemischen Energie* derselben. 3) Die Contractions-Energiezahlen sind für *Magnesia* 64, *Natron* 58, *Kali* 50, *Ammoniak* 37, *Kalk* 48, *Strontian* 42, *Baryt* 36, *Schwefelsäure* 24, *Salpetersäure* 34, *Kohlensäure* 6; diese Zahlen beziehen sich auf die Contrac-

[1]) Ber. 1886, 1579 bis 1595. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff. — [3]) Berlin, Friedländer und Sohn; 58 Seiten.

tion von 1 Gramm-Molekül Substanz mit 50 Gramm-Molekülen Wasser, da es sich zeigte, dafs nach Zusatz von dieser Menge Wasser im Wesentlichen die Contractionsenergie erschöpft war. Uebrigens wurden die Gröfsen auch aus der Contraction bei der Auflösung der Salze berechnet, und ergab es sich diesbezüglich, dafs 4) die Molekular-Contraction der *Salzlösungen*, mit Ausnahme derjenigen der Haloidsalze, entweder (meistens) gleich der directen Differenz zwischen den Molekular-Contractionen der Componenten war, oder doch in einem einfachen Verhältnisse hierzu stand; natürlich für Lösungen von gleicher molekularer Zusammensetzung. Er schlofs aufserdem, 5) dafs *neutrale Salze* solche seien, bei denen wenigstens das eine Glied der Verbindung seine ganze chemische Energie hat befriedigen können.

A. Bartoli [1]) wendete sich in einem Aufsatze über *Molekularvolumina* von *Flüssigkeiten* gegen die Kopp'schen [2]) Regeln, nach welchen in organischen Verbindungen zwar dem Kohlenstoff und Wasserstoff ein bestimmtes Atomvolum gegeben, zwischen dem intra- und extraradicalen (typischen) *Sauerstoff* sowie auch *Schwefel* jedoch unterschieden wird, nicht minder wie zwischen dem *Stickstoff* in einem Amin und einer Cyanverbindung. Er (Bartoli) ist der Meinung, dafs diese Regeln nicht genügend festgestellt seien, namentlich weil die Molekularvolumina nicht allgemein für correspondirende, unter verschiedenen Drucken gemessene Siedetemperaturen gelten; sie können in Folge dessen nur als eine erste Annäherung an eine wirkliche Gesetzmäfsigkeit in Betracht kommen. Für eine Reihe von organischen sowohl als anorganischen Substanzen stellte Er aus bekannten Untersuchungen fest, dafs gleiche, bei 760 mm gemessene Volumina unter verschiedenen Drucken sehr verschiedenartige Räume einnehmen, so dafs zwischen 20 und 4260 mm Druck ein Unterschied von 89 bis 118 Proc. (bei Chlorsilicium $SiCl_4$) im Volum stattfinden kann. Allgemein zeigte es sich aufserdem, dafs in einer Reihe von *Homologen* die Ausdehnung oder Contraction der Einheit des *Volums* einer Flüssigkeit beim Uebergang von einer correspon-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 394. — [2]) JB. f. 1855, 18 ff.

direnden Temperatur zu einer anderen um so beträchtlicher ist, je höher das *Molekulargewicht* und je complexer die Formel wird. Ferner ergab sich, daſs zwischen zwei correspondirenden Temperaturen die *Säuren* sich mehr als die *Alkohole*, die *Kohlenwasserstoffe* und *Ester* mehr als die Säuren und (in den gleichen Grenzen) *Ammoniak* und *Wasser* durch Druckverminderung sich weniger als sämmtliche übrigen von ihm untersuchten Körper (Hologenverbindungen der Fettreihe, Alkohole der Fett- und aromatischen Reihe, Chlor- und Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid und schweflige Säure) ausdehnten. — In einer längeren Erwiderung auf die Angriffe von Bartoli setzte H. Kopp[1]) auseinander, daſs Er niemals auf Seine Regel als auf ein Gesetz sich gestützt habe, daſs eine Reihe von Thatsachen damit in Einklang stehen, daſs nach Seinen Untersuchungen z. B. *Essigsäure* und *Ameisensäure-Methyläther* zwischen 60 und 1260 mm nicht sehr erhebliche Verschiedenheiten im Molekularvolum zeigen und daſs auch die Differenzen bei einigen Homologen von *Fettsäure-Estern* diese Uebereinstimmung darthun.

R. Schiff[2]) bestimmte die *Molekularvolumina* der nachfolden *organischen Verbindungen*[3]). In den unten tabellarisch zusammengestellten Daten bedeutet V_4 das Volum bei 4°, P das corrigirte Gewicht, D^t_4 das specifische Gewicht beim Siedepunkt gegen Wasser bei 4°, M/D das Molekularvolum und B_0 den Barometerstand. Falls mehrere Versuche vorlagen, ist das Mittel aus den Daten gegeben; einige specifische Gewichte für den Siedepunkt sind aus den Werthen für niedere Temperaturen berechnet.

---

[1]) Monit. scientif. [3] 16, 765 bis 781; siehe auch die Broschüre: Memoire sur les volumes moléculaires des liquides par Hermann Kopp, Heidelberg, Winter, 1886. — [2]) Ber. 1886, 560. — [3]) Siehe auch dessen Arbeiten im JB. f. 1883, 63 f.

Substanz	V_4	P	D_4^t	M/D	B_0 in Millimetern
Citron-Terpen, Siedep. 168° . . .	7,7073	5,6105	0,7283	186,30	763,2
Ameisensäure, Siedep. 100,3° . . .	8,3010	9,2723	1,1170	41,08	763,5
Methylisoamyläther, Siedep. 91° .	8,2990	5,7025	0,6871	148,13	765,4
Acetessigäther, Siedep. 180° . . .	—	—	0,8458	153,34	754,5
Anisol, Siedep. 155°	8,3065	7,1475	0,8605	125,21	757,4
Methyl-p-kresol, Siedep. 175,5° .	8,3201	6,8527	0,8236	147,79	762,3
Dimethylresorcin, Siedep. 215° . .	—	—	0,8752	157,13	759,4
Carvol, Siedep. 228°	7,6935	6,0517	0,7866	190,26	753,2
Pinakolin, Siedep. 105,5°	8,3047	5,9940	0,7217	138,25	758,7
Isobutylchlorid, Siedep. 68° . . .	7,7055	6,2210	0,8073	114,26	761
Isoamylchlorid, Siedep. 99,5° . .	7,6987	6,0840	0,7903	134,40	758,4
Benzylchlorid, Siedep. 178° . . .	8,2947	7,8310	0,9453	133,45	753,5
Propylenchlorür, Siedep. 98° . .	7,7150	8,0780	1,0470	107,59	760,8
Benzalchlorid, Siedep. 203,5° . .	—	—	1,0407	154,25	756,2
Aethylbromid, Siedep. 38,4° . . .	8,2639	11,6790	1,4134	77,07	762,4
Isobutylbromid, Siedep. 91° . . .	7,7359	8,8623	1,1456	110,39	758,4
Isoamylbromid, Siedep. 118,5° . .	7,6020	8,2720	1,0881	138,63	756,3
Monobrombenzol, Siedep. 156° .	7,7123	10,0880	1,3090	119,88	759,7
Monobromtoluol, Siedep. 182,5° .	8,3057	9,9926	1,2031	141,95	761,8
Aethylenbromür, Siedep. 130,3° .	7,6797	14,7810	1,9246	97,65	759,5
Aethyljodid, Siedep. 72,2°	7,7055	13,9520	1,1810	86,12	758,3
Isobutyljodid, Siedep. 120° . . .	8,3249	11,9340	1,4335	128,28	760,7
Isoamyljodid, Siedep. 148° . . .	7,7205	10,1130	1,3098	151,08	755,3
Monojodbenzol, Siedep. 188° . .	—	—	1,5612	130,55	754,5
Propylamin, Siedep. 49,5°	7,7045	5,3029	0,6883	85,61	755,5
Allylamin, Siedep. 56°	7,6789	5,5752	0,7261	78,38	756,2
Isobutylamin, Siedep. 67,7° . . .	7,7343	5,3100	0,6865	106,16	755,7
Amylamin, Siedep. 95°	7,7070	5,2790	0,6848	126,84	754,2
Diäthylamin, Siedep. 56°	7,7128	5,1561	0,6085	109,04	757,8
Triäthylamin, Siedep. 89°	7,6916	5,0928	0,6621	153,77	758,3
Pyridin, Siedep. 116°	7,6609	6,7603	0,8825	89,36	759,5
Piperidin, Siedep. 105°	7,6972	6,0112	0,7801	108,77	755,7
Anilin, Siedep. 183°	7,7046	6,7424	0,8751	106,07	758,2

Substanz	V_4	P	D_4^t	M/D	B_0 in Millimetern
Chinolin, Siedep. 234°	7,7179	7,1090	0,9211	139,75	758,6
Nitromethan, Siedep. 101° . . .	7,7038	7,8858	1,0236	59,50	764,7
Nitroäthan, Siedep. 114,5°	7,7058	7,1841	0,9329	80,25	760,7
Jodamylnitrat, Siedep. 147° . . .	8,2964	7,2162	0,8698	153,59	757,8
Acetonitril, Siedep. 81,2°	7,6852	5,4990	0,7155	57,23	757,3
Propionitril, Siedep. 97°	7,7511	5,4380	0,7015	78,28	757,1
Valeronitril, Siedep. 129°	7,6926	5,3245	0,6921	119,70	764,3
Capronitril, Siedep. 154°	7,6692	5,2618	0,6861	141,10	762,1
Schwefelkohlenstoff, Siedep. 46,5°	7,6783	9,3940	1,2234	62,06	766,5
Allylsenföl, Siedep. 151,3°	7,7162	6,7442	0,8740	113,12	764,2
Phenylsenföl, Siedep. 220° . . .	7,6717	7,2100	0,9398	143,40	748,8

Die bereits im vorigen Jahresbericht besprochene Abhandlung von A. Bartoli und E. Stracciati [1]) über die *kritische Temperatur* und das *Molekularvolum* der *Kohlenwasserstoffe* $C_n H_{2n+2}$ des pennsylvanischen *Petroleums* ist gekürzt auch in einem französischen Journal [2]) erschienen.

R. Eötvös [3]) machte auf den Zusammenhang der *Oberflächenspannung* von *Flüssigkeiten* mit ihrem *Molekularvolum* aufmerksam, ausgehend von einer bestimmten Formulirung der übereinstimmenden Zustände. Bezeichnet v das Molekularvolum einer Flüssigkeit, d. h. den Mittelwerth desjenigen Raumes, den ein Molekül in derselben einnimmt und u das Molekularvolum des gesättigten Dampfes desselben Körpers, so kann das Verhältnifs v/u für zwei chemisch verschiedene Körper bei entsprechenden Temperaturen T_1 und T_2 den gleichen Werth haben. In diesem Falle sind aber diese Körper in ähnlicher Weise aus ihren Molekülen zusammengesetzt und es besteht die Gleichung: $v_1/u_1 = v_2/u_2$, welcher auch (nach den für die Gasvolumina geltenden Sätzen) die Form

[1]) JB. f. 1885, 158. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 390. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 448 bis 459.

$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2}$ gegeben werden kann, wenn p_1 und p_2 die Spannkräfte des gesättigten Dampfes der Körper bei ihren absoluten Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. Macht man nunmehr die Annahme, dafs Körper, welche sich im Zustande ähnlicher chemischer Zusammensetzung befinden, auch im mechanischen Sinne ähnlich seien, d. h. in Bezug auf die zwischen ihren entsprechenden Theilen wirkenden Kräfte und Energien, so läfst sich die Oberflächenspannung mit den Molekular-Energien in Beziehung bringen, wie Er des Näheren durch mechanische Ableitungen veranschaulicht. Er erhielt mittelst dieser Betrachtungen die Gleichung $\frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}}$, in welcher μ_1 und μ_2 die Molekulargewichte, L_1 und L_2 die latenten Dampfwärmen, sowie α_1 und α_2 die Oberflächenspannungen bedeuten; hieraus ferner durch einige Umformungen sowie auch Differenzirung die Relation: $\frac{d}{dt}(\alpha_1 v_1^{2/3}) = \frac{d}{dt}(\alpha_2 v_2^{2/3})$ und kam Er somit zu dem Satze, dafs der Quotient $d/dt\,(\alpha\, v^{2/3})$ für alle einfach zusammengesetzten Flüssigkeiten den gleichen, von der Temperatur unabhängigen Werth besitze. Dies bestätigte Er durch die in folgender Tabelle niedergelegten Werthe für *Aethyläther*, *Aethylenbromür*, *Chloroform*, *Quecksilbermethyl*, *Kohlenoxychlorid*, *Kohlensäure*, *Schwefelkohlenstoff* und *Schwefelsäure*:

für	Aethyläther $d/dt\,(\alpha\, v^{2/3})$	von	6	bis	62°	0,228
„	„	„	62	„	120°	0,226
„	„	„	120	„	190°	0,221
„	Aethylenbromür	„	20	„	99°	0,227
„	„	„	99	„	213°	0,232
„	Chloroform	„	20	„	60°	0,230
„	Quecksilbermethyl	„	20	„	99°	0,228
„	Kohlenstoffoxychlorid	„	3	„	63°	0,231
„	Kohlendioxyd	„	3	„	31°	0,228
„	Schwefelkohlenstoff	„	22	„	78°	0,237
„	Schwefelsäure	„	2	„	60°	0,230

Wasser, Alkohol und Fettsäuren bilden eine Ausnahme; unter der Voraussetzung jedoch, dafs diese Körper bei der Siedetemperatur unter gewöhnlichem Druck nicht aus einem Aggregat ein-

facher Moleküle, sondern aus *Molekülverbindungen* bestehen, untersuchte Er die Werthe des Quotienten d/dt ($\alpha\ v^{2/3}$) für *Wasser*, *Aethylalkohol* und *Essigsäure* bis zu ihren kritischen Temperaturen, wobei Er fand:

für Aethylalkohol C_2H_6O	von	21	bis	78°	0,104
„ „	„	78	„	108°	0,136
„ „	„	108	„	138°	0,159
„ „	„	138	„	168°	0,183
„ „	„	168	„	199°	0,202
„ „	„	199	„	236°	0,226
„ Wasser $(H_2O)_2$	„	3	„	40°	0,159
„ „	„	40	„	100°	0,180
„ „	„	100	„	150°	0,228
„ „	„	150	„	210°	—
„ Essigsäure $C_2H_4O_2$	„	21	„	107°	0,132
„ „	„	107	„	160°	0,132
„ „	„	160	„	230°	0,138

Hiernach besteht allerdings der Aethylalkohol bei seiner *kritischen Temperatur* aus seinem chemischen Molekül, das Wasser besitzt aber noch bei 210° die Formel $(H_2O)_2$, während das Gleiche für die Essigsäure gilt, für deren Formel $(C_2H_4O_2)_2$ der Quotient beim Siedepunkte und darüber hinaus gleich 0,211 wird.

In Fortsetzung Seiner[1]) Versuche über die Beziehungen zwischen den Ausflufsgeschwindigkeiten, den specifischen *Wärmen* und den *Molekular*geschwindigkeiten der *Gase* hat G. de Franchis[2]) folgende Sätze aufgestellt: 1) Bei gleicher Temperatur müssen die Theilchen (*Moleküle*) eines Stoffes oder eines Stoffgemisches die gleiche mittlere lebendige Kraft haben, welches auch der Aggregationszustand oder ihre Masse sein möge. 2) Wenn ein Körper eine plötzliche Volum-, mithin eine *Dichte*veränderung erfährt, ohne dafs der physische Zustand oder die Temperatur sich ändert, so bleibt die lebendige Kraft der *Volum*einheit constant und zwar unter Freiwerden von Wärme oder Arbeit oder Verschwinden derselben, je nachdem die Volumänderung negativ oder positiv ist. 3) Falls ein Körper bei gleicher Temperatur gasförmig oder flüssig sein kann, so wird bei der Verflüssigung eine enorme

1) JB. f. 1885, 56. — 2) Ann. Phys. Beibl. 10, 165.

Volumabnahme erfolgen, wenn Druck und Temperatur niedrig sind; hingegen eine kleine oder keine, wenn letztere sehr hoch sind.

D. Clerk[1]) kam, in einer Untersuchung über die Explosion homogener *Gasmischungen*[2]), zu folgenden Schlüssen: 1) Die Behauptung von Mallard und le Chatellier[3]), dafs die *specifische Wärme* der Gase: *Stickstoff* und *Sauerstoff* bei hohen Temperaturen wachse, ist irrig. 2) Wahrscheinlich findet bei hoher Temperatur eine *Dissociation* des Gases (*Steinkohlengas*) statt. 3) Bei der Verbrennung findet zunächst heftige Einwirkung statt, welche sodann um so schwieriger vor sich geht, je mehr sich der Procefs dem Ende nähert.

E. H. Amagat[3]) beschrieb einen *Apparat* zur Messung der Zusammendrückbarkeit verdünnter *Gase*, welcher in der unten angegebenen Quelle durch Zeichnung erläutert ist.

H. B. Dixon[4]) hat, entgegen einem Versuche von Faraday aus dem Jahre 1826, welcher darthun sollte, dafs über Quecksilber aufbewahrte *Gase* durch dieses hindurch diffundiren, erwiesen, dafs eine solche Diffusion keineswegs statthabe. Er untersuchte im Jahre 1886 fünf Röhren, von welchen zwei *Knallgas* aus dem Jahre 1877, zwei andere *Cyangas* aus dem Jahre 1878 und die fünfte *schweflige Säure* aus dem Jahre 1880 enthielt, ohne dafs es ihm gelang, darin neben diesen Gasen Luft nachzuweisen; sie hatten sich völlig unversehrt erhalten.

Aus einer längeren Abhandlung von C. Bohr[5]) über die Abweichungen des *Sauerstoffs* vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz sind folgende Schlufsfolgerungen zu vermerken: 1) Bei einer Temperatur von 11 bis 14° findet eine solche Abweichung statt, und zwar kann dann die Abhängigkeit zwischen Volum und Druck für einen Werth des letzteren, der gröfser als 0,70 mm ist, annähernd durch die Formel $(p + 0{,}109)\, v = k$ ausgedrückt werden, während diejenige für Werthe von Drucken, die kleiner als 0,7 mm sind, lautet: $(p + 0{,}070)\, v = k$. 2) Sinkt der Druck unterhalb 0,7 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsänderung, aus

[1]) Chem. News 53, 207. — [2]) Siehe Mallard und le Chatellier, JB. f. 1880, 138; f. 1883, 151 f. — [3]) Dingl. pol. J. 262, 115 nach Revue industrielle 1886, 253. — [4]) Chem. News 54, 227. — [5]) Ann. Phys. [2] 27, 459 bis 479.

welcher er wieder in die ursprüngliche Zustandsform durch Druckerhöhung bis oberhalb 0,7 mm überführt werden kann.

O. Schumann[1]) folgerte aus Versuchen mit einer Capillare, in welche Quecksilber bis zu bestimmten Marken eingelassen und die, nach Entfernung des letzteren, auf 0,02 mm ausgepumpt wurde, wonach das Quecksilber wiederum, und zwar unter gewöhnlichem Luftdruck, in die Röhre kam, dafs die *Adsorption der Luft auf Glas* kleiner als in einer Dicke von 0,000007 cm erfolgt. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit demjenigen Bunsens[2]), welcher die Dicke der an Glas adsorbirten *Kohlensäure* zu 0,000005 cm fand. Auch *schweflige Säure* adsorbirt sich nach Ihm (Schumann) in der gleichen Weise auf Glas. Da nach O. E. Meyer[3]) der Molekulardurchmesser etwa 0,000000005 cm, so ist in Folge dessen die Höhe der adsorbirten Gasschicht immerhin noch tausendmal grösser als dieser.

In Fortsetzung Seiner[4]) Untersuchungen über die *Viscosität* (den *Reibungscoefficienten*) der *Luft* hat S. W. Hollmann[5]) gefunden, dafs, wenn η den Reibungscoefficienten und t die Temperatur bezeichnet, man für trockene Luft zwischen 0 und 100° setzen kann: $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0{,}002751t + 0{,}00000034t^2$. Für *Kohlensäure* fand Er ferner $\eta_t/\eta_0 = 1 + 0{,}003725t - 0{,}00000264t^2 + 0{,}000000000417t^3$ und zwar zwischen den Grenzen 0 und 224°. Aus den Gesammtresultaten folgerte Er im Uebrigen, dafs die Veränderung in der Viscosität der *Gase* mit der Temperatur nicht proportional ist weder der Quadratwurzel noch irgend einer numerischen Potenz der absoluten Temperatur. Der Reibungscoefficient sowohl von trockener Luft als Kohlensäure wächst mit steigender Temperatur zu einer Gröfse, welche indefs mit der Temperatur sich ändert und um so kleiner wird, je höher diese ansteigt. Es ist daher das Verhältnifs $\eta_t:\eta_0$ nicht, nach Maxwell[6]), der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 91. — [2]) In der JB. f. 1883, 76 f. ausgezogenen Abhandlung. — [3]) Siehe dessen Werk: Theorie der Gase, auch Thomson, JB. f. 1884, 37, woselbst es Z. 15 v. u. heifsen mufs 1/100 000 000 cm, sowie Z. 14 v. u. 1/10000000 mm; ferner Exner, JB. f. 1885, 35 ff. — [4]) JB. f. 1877, 67. — [5]) Phil. Mag. [5] 21, 199 bis 222. — [6]) Vgl. die JB. f. 1877, 67 erwähnte Formel.

H. Tomlinson[1]) hat die *Viscosität* der Luft zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht. Er bediente sich dazu der Tensionsschwingungen von Cylindern und Kugeln, welche vertical von einem horizontal gestellten Balken herabhingen und in einem genügend weiten, luftdicht abgeschlossenen Raume schwingen konnten. Der Viscositätscoefficient wurde erhalten mittelst der Beobachtungen über die Verminderung der Weite von Schwingungen, indem Vorsorge getroffen wurde, dafs die Schwingungsperiode die gleiche blieb, ob die Kugeln oder die Cylinder schwangen. Der Werth wurde sodann vom logarithmischen Decrement abgeleitet. Das Resultat war folgendes:

Länge in Centimetern	Durchmesser in Centimetern	Schwingungsperiode in Secunden	Temperatur der Luft in Graden	Coefficient der Viscosität der Luft
		Cylinder		
60,875	2,5636	6,8373	12,02	0,00018171
60,885	0,9636	7,0590	14,63	0,00018122
60,875	2,5636	3,0198	11,69	0,00018024
53,175	2,5636	2,9994	10,64	0,00017845
		Kugeln		
	6,364	2,8801	9,35	0,00017820

Da nun nach Maxwell der Viscositätscoefficient der Luft unabhängig vom Druck und der absoluten Temperatur direct proportional ist, so erhält man aus den obigen Zahlen für 0° den Mittelwerth 0,00017296 und es wird die Formel für μ_t, den Viscositätscoefficienten der Luft bei der Temperatur t^0, deshalb $\mu_t = 0{,}00017296\,(1 + t/273)$. — Aus einer anderen Untersuchung[2]), in welcher ein hohler, zwei Fufs langer Cylinder von $^1/_2$ Fufs Durchmesser benutzt wurde, leitete Er für μ bei 12,650° den Mittelwerth 0,00017746 ab.

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 40. — [2]) Daselbst 41, 315.

Aus einer wesentlich physikalisch-theoretischen Abhandlung von J. Stephan[1]) über *Capillarität* und *Verdampfung* sei hier nur das Ergebnifs hervorgehoben, wonach der Radius der Wirkungssphäre für die anziehenden Kräfte zwischen den *Molekülen* einer *Flüssigkeit* eine sehr kleine Gröfse gegenüber den beobachteten Krümmungsradien der Oberfläche ist. Trotz der Kleinheit dieses Radius sind aber die von einem Molekül ausgeübten Kräfte dennoch fernwirkende Kräfte, deren Wirkung sich über eine grofse Zahl von Molekülen erstreckt. Nimmt man nun an, dafs solche anziehende Kräfte zwischen den unmittelbar an einander liegenden oder sich berührenden Molekülen ausgeübt werden, so kann man sagen, dafs im *Inneren* der Flüssigkeit jedes Molekül an eine gewisse Anzahl Nachbarmoleküle gebunden ist, die im Mittel doppelt so grofs ist, als für ein Molekül an der *Oberfläche*. Wird dasselbe aus dem Inneren an die Oberfläche gerissen, so wird also die Hälfte der bestehenden Bindungen zu lösen sein und zwar (wie sich ergiebt) die gleiche Anzahl, mithin dieselbe Arbeit zu leisten sein, als nöthig, um ein Molekül gänzlich von der Oberfläche herauszuziehen, also in Dampf zu verwandeln. Hiernach ergiebt sich eine einfache Beziehung zwischen Capillarität und Verdampfung.

W. Müller-Erzbach[2]) untersuchte die Abnahme der *Absorptionskraft* von festen Körpern für *Dämpfe* bei zunehmender Entfernung, und zwar zunächst für *Wasserdampf* durch *Thonerde*. Diese war sorgfältig durch Erhitzen bis zur stärksten Rothgluth von Hydratwasser befreit, wodurch sie allerdings schwächer als eine bei niederer Temperatur bereitete absorbirte, aber doch noch so stark, dafs sie 5 Proc. des absorbirten Wassers in einer ganz trockenen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur zurückhielt. Um dieses Wasser gänzlich zu entfernen, wurde anfangs bei niederer, später bei höherer Temperatur derart operirt, dafs eine Chlorcalciumkugel im constanten Abstande von der Thonerde aufgestellt wurde. Aus den Gewichtsverlusten in gleichen Zeiten und nach den Dampfspannungen des unverbundenen Wassers

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 655 bis 665. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 684; vgl. JB. f. 1885, 74.

liefsen sich dann die relativen Spannungen des absorbirten Wassers berechnen. Angenommen wurde ferner, dafs das absorbirte Wasser an der Oberfläche der Thonerde liege und dafs in Folge dessen dem Procentgehalt an diesem proportional die Dicke der einzelnen Schichten angesehen werden kann. Zur Auffindung eines Kraftmafses für die Absorption diente folgende Betrachtung: Denkt man sich die Gewichtseinheit des ungebundenen Wassers von einer bestimmten Temperatur so weit abgekühlt, bis es durch Abkühlung die Dampfspannung in gleichem Grade verringert hat, wie es durch Absorption bei der Anfangstemperatur geschieht, so erhält man aus der Temperatur-Differenz diejenige Zahl von *Wärmeeinheiten*, welche auf das Wasser die gleiche Wirkung ausübt, wie die *Absorption* und deshalb als gleichwerthig betrachtet werden kann. Es erweist sich thatsächlich die *Dampfspannung* als eine regelmäfsige Function der nach der Entfernung veränderlichen Anziehung sowohl wie der Temperatur, weshalb es principiell zulässig erscheint, den Unterschied in der Anziehung mit dem durch die Temperatur bedingten in der potentiellen Energie zu vergleichen. In der folgenden Tabelle sind die Exponenten für die Verhältnisse der Entfernungen (e) und der Calorien aus den Temperaturen (t = der Versuchstemperatur, t_1 und t_2 = der die Spannung vermindernden Abkühlungs-Temperatur) nach der Formel $(t - t_1)/(t - t_2) = (e_2/e_1)^x$ berechnet und in der letzten Verticalreihe gegeben.

Mit Ausnahme der letzteren stimmen die gefundenen Exponenten ziemlich vollständig mit einander überein, so dafs man sie für constant ansehen kann. Aehnliche, um die Zahl 2 schwankende Constanten wurden in anderen Versuchsreihen erhalten, bei welchen Er eine Thonerde benutzte, welche im Vergleich zu der oben erwähnten die $1^1/_2$fache Menge des absorbirten Wassers bei gewöhnlicher Temperatur zurückhielt. Ferner ergaben sich für andere Absorptionsmittel (*Kobaltoxyd*, *Holzkohle)* ähnliche Constanten, wonach man zu schliefsen berechtigt ist, dafs die Stärke der *Adhäsion* des *Wasserdampfes* an feste Körper dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional ist.

Mittlerer Procent-gehalt der Schichten	Entfer-nung der Schich-ten	Mittlere Tempe-ratur	Relative Span-nung	Calo-rien	Exponenten der Entfer-nungsverhältnisse
22,7	1	12,6°	0,67	3,0	für die 1. und 15. Schicht 1,7
18,7	0,82	15,1°	0,64	3,36	„ „ 2. „ 15. „ 1,9
16	0,705	15,9°	0,61	3,8	„ „ 3. „ 15. „ 2,0
14	0,615	16°	0,46	5,8	„ „ 4. „ 15. „ 1,87
11,8	0,52	18,1°	0,34	8,1	„ „ 5. „ 15. „ 1,85
10	0,44	17,6°	0,28	9,4	„ „ 6. „ 15. „ 2,1
9	0,39	16°	0,19	11,7	„ „ 7. „ 15. „ 2,1
8,3	0,366	15,8°	0,10	15,8	„ „ 8. „ 15. „ 1,8
8,1	0,36	13°	0,09	16,3	„ „ 9. „ 15. „ 1,85
7,3	0,32	13,1°	0,05	19,4	„ „ 10. „ 15. „ 1,9
7,1	0,31	12,1°	0,044	20,1	„ „ 11. „ 15. „ 1,9
6,5	0,29	12,8°	0,019	24,1	„ „ 12. „ 15. „ 1,8
6	0,266	12,1°	0,012	26,4	„ „ 13. „ 15. „ 2,4
5,67	0,25	11,7°	0,007	29,7	„ „ 14. „ 15. „ 3,3
5,4	0,239	11,8°	0,002	34,2	

Derselbe[1]) führte des Näheren aus, dafs, wenn man auch nach den bekannten Thatsachen annehmen müsse, dafs die Menge eines durch einen festen Körper absorbirten Stoffes (*Dampf*, *Gas*) mit zunehmender Erwärmung desselben abnehmen könne, dennoch die Stärke der *Absorptionskraft* (Anziehungskraft) des absorbirenden Stoffes für die gleiche Entfernung die gleiche bleibe, also *unabhängig von der Temperatur* sei. Auch dieser Satz wurde an der Absorption des *Wasserdampfes* durch *Thonerde* geprüft und wurden zu dem Ende die Calorien gemessen, welchen die Adhäsion des Dampfes entsprach, wobei sich allerdings ergab, dafs in dem Mafse, als zugleich mit dem Wasser die Thonerde erwärmt wurde, die absorbirende Kraft einerseits, wie die adhärirende andererseits sich

[1]) Exner's Rep. Phys. 22, 538 bis 546.

verminderte, also die gegenseitige Anziehungskraft die gleiche blieb. Bei constanter Wärmecapacität des gesammten Systems ist also auch die chemische Energie constant, wie folgende Tabelle lehrt:

Mittlerer Procentgehalt an absorbirt. Wasser	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	Mittlere Temperatur	Relative Dampfspannung	Adhäsionskraft in Calorien	Unterschied der Calorien
14,3	16,9°	0,457	5,8	59,1°	0,577	5,65	+ 0,15
10,0	17,6°	0,28	9,4	41,3°	0,34	9,55	— 0,15
8,2	15,9°	0,13	14,1	48,5°	0,20	15,9	— 1,8
7,7	14,4°	0,07	17,85	43,6°	0,105	18,8	— 0,95
6,8	12,2°	0,031	22,25	46,7°	0,06	22,9	— 0,65

Die Calorien sind nach der specifischen Wärme des Eisens = 0,502 berechnet, da das absorbirte Wasser meistens als fest anzusehen ist; die Unterschiede derselben für gewöhnliche und höhere Temperatur sind demnach bald positiv, bald negativ, im Uebrigen aber sehr gering. Um diese gefundene Unabhängigkeit der *Affinität* des Wasserdampfes zu festen Körpern von der Temperatur näher zu untersuchen, experimentirte Er mit *Hydraten* der *Sulfate* von *Zink*, *Magnesium*, *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt*, wobei Er die Wiedemann'schen[1]) Resultate benutzte. Diese Untersuchungen indefs, wie auch diejenigen mit *Salzlösungen* ergaben keine sicheren Resultate, obschon sie umgekehrt auch nicht gegen Seine Hypothese sprachen; man kann also nur mit Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die Affinität des Wassers zum *Salz* in den Salzhydraten unabhängig von der Temperatur sei.

W. Ramsay und S. Young[2]) brachten eine Entgegnung gegen die Angriffe von Kahlbaum[3]), Ihre[4]) Methode der Messung

---

[1]) JB. f. 1874, 104 f. — [2]) Ber. 1886, 69. — [3]) JB. f. 1875, 151. — [4]) Daselbst 150; siehe auch JB. f. 1884, 181.

der *Dampfspannkraft* betreffend. Sie gaben darin eine Tabelle, welche die Dampfspannungen der *Essigsäure* enthält und darlegte, daſs Ihre (dynamische[1]) Methode mit der von Kahlbaum verwendeten statischen übereinstimmende Resultate erziele. — Zur weiteren Beweisführung beschrieben Sie[1]) ausführlich einen Versuch mit *Buttersäure*, welcher Ihre Behauptung bekräftigte. Sie construirten dazu einen besonderen *Apparat*; aus den gefundenen Zahlen berechneten Sie folgende Dampfdrucke von 10 zu 10 Graden:

Temperaturgrad	Druck Millimeter	Temperaturgrad	Druck Millimeter	Temperaturgrad	Druck Millimeter
50	5,2	90	44,5	130	241,5
60	9,5	100	73,1	140	345,7
70	16,3	110	110,2	150	488,5
80	27,5	120	164,3	160	676,3
				163,7 (Siedep.)	760,1

Eine Abhandlung von R. von Helmholtz[2]) über *Dämpfe* und Nebel, sowie von E. Warburg[3]) über den Druck des gesättigten *Dampfes* hat lediglich physikalisches Interesse. — Zu beiden Abhandlungen machte P. Duhem[4]) eine Bemerkung.

G. W. A. Kahlbaum[5]) hat einen *Apparat* für *Tensionsbestimmungen* von *Dämpfen* beschrieben und durch Zeichnung erläutert.

Aus einer längeren Abhandlung von W. Fischer[6]) „über die Tension der über flüssiger und der über fester Substanz gesättigten *Dämpfe*", welche an *Wasser* (resp. *Eis*) sowie flüssigem und festem *Benzol* ausgeführt wurden, sind folgende Resultate hervorzuheben: Die Curve der *Dampfdrucke* über Eis resp. festem

---

[1]) Vgl. Schumann, JB. f. 1885, 150. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 508. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 394. — [4]) Compt. rend. 103, 1008. — [5]) Ber. 1886, 2954. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 400 bis 432.

Benzol ist nicht identisch mit derjenigen über Wasser resp. flüssigem Benzol; erstere liegt durchweg tiefer als letztere. Jedoch besitzt der gesättigte Dampf über Eis von 0° dieselbe Tension wie über Wasser von 0°, während der gesättigte Dampf über festem Benzol bei 5,3° eine andere Tension hat, als derjenige über flüssigem Benzol der gleichen Temperatur (seinem Erstarrungspunkte). Bei der Berechnung der Versuche, deren Einzelnheiten im Original nachzusehen sind, fand sich, dafs der Druck, angesichts der geringen in Betracht kommenden Temperaturintervalle, dargestellt werden könne durch eine Function zweiten Grades: $p = a + bt + ct^2$. Wenn Er dann zur Berechnung der Constanten für überkaltetes Wasser die Temperaturen resp. $t = 0°, = -7,4°$ sowie $= +4,13°$ mit dem entsprechenden Drucke zu $p = 4,63$ mm, $= 2,77$ mm und $= 6,20$ mm wählte, so erhielt Er für die Constanten bestimmte Gröfsen gemäfs der Gleichung: $p = 4,63 + 0,33402t + 0,01117t^2$. Die Constanten der Drucke über Eis wurden aus den Daten: $t = 0$, $p = 4,63$; $t = -5,50$, $p = 2,94$; $t = -8,20$, $p = 2,36$ berechnet, wonach die entsprechende Gleichung lautete: $P = 4,63 + 0,3692t + 0,01127t^2$. Das schon vermerkte Ergebnifs, dafs die Dampfspannung über Eis von 0° mit der über Wasser von 0° identisch ist, führte auch zu der Folgerung, dafs die *Verdampfungswärme* des *Eises* bei 0° gleich ist der Summe der Verdampfungswärme des Wassers von 0° und der *Schmelzwärme* des Eises. — Das zu Seinen Versuchen dienende *Benzol* war durch Auskrystallisiren und Rectificiren der festen Masse gereinigt. Der Schmelzpunkt desselben ergab sich zu 5,30°. Für die Constanten a, b, c nach obiger Gleichung fand Er mittelst der Methode der kleinsten Quadrate für festes Benzol die Werthe $a = 24,985$, $b = 1,6856$ und $c = 0,031339$, so dafs die Gleichung der entsprechenden Curve lautete: $P = 24,985 + 1,6856t + 0,031339t^2$; für den flüssigen Kohlenwasserstoff fand sich: $p = 26,40 + 1,4295t + 0,04505t^2$. Das Ergebnifs der Versuche ist oben bereits angeführt; ferner bestimmte Er die *Schmelzwärme* (q), sowie berechnete die *Verdampfungswärme* (r) des flüssigen Benzols und zwar letztere mittelst einer Gleichung (1), wonach $r = 109,00$

$+ 0{,}244 . 5{,}3 - 0{,}4 . 5{,}3 = 108{,}17$ cal. sich erwies. Für die Bestimmung der Schmelzwärme benutzte Er die *specifische Wärme* sowohl des flüssigen ($= c$) als auch des festen Kohlenwasserstoffs ($= c'$), welche waren: $c = 0{,}3102 + 0{,}002168 t$ und $c' = 0{,}319$ cal. Hierdurch ergab sich: $q = 30{,}085$ cal. — Die Verdampfungswärme des *festen Benzols* (R) kann also nicht, analog derjenigen des Eises, gleich der Summe der Verdampfungswärme des flüssigen Benzols und der Schmelzwärme des festen Benzols gesetzt werden; vielmehr wurde gefunden: $R = r + q - 1{,}5$ cal.; demnach $R = 136{,}7$ cal. bei $5{,}3^0$.

W. W. J. Nicol[1]) mafs die *Dampfdrucke* des aus *Salzlösungen* aufsteigenden *Wasserdampfes.* Er bediente sich dazu einer Methode, wonach eine Flasche von ungefähr 200 ccm Inhalt verwendet wurde, die mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden war, welcher letztere mit einem Dreiweghahn und einem Luftbehälter communicirte, der mit der Wasserpumpe und der Barometerscala in Verbindung stand; in den Hals des Kolbens ragte ein Thermometer. Für die Versuche brachte Er in den letzteren 50 g Zink und 60 ccm Wasser, sodann $^1/_{30}$ vom Molekulargewichte des letzteren an Salz (in Grammen), um derart eine Lösung von fast molekularer Stärke zu erhalten, da $^{60}/_{1800} = {}^1/_{30}$ sind. Es wurde sodann der Kolben auf einen metallenen Ring gesetzt, der ganze Apparat zusammengesetzt und erhitzt. Sobald die Lösung kochte, liefs Er den Druck langsam steigen, bis das Thermometer 70^0 anzeigte, wonach der Thermometerstand abgelesen wurde. Zur Controle verminderte Er nunmehr wiederum langsam den Druck, brachte von Neuem Quecksilber ins Barometerrohr und steigerte damit denselben, bis wieder das Thermometer 70^0 zeigte. Das Mittel aus diesen Controlbestimmungen ergab das Resultat und wurden sodann gleiche Operationen in Intervallen von fünf Graden bis zu 95^0 vorgenommen. Später wurden noch viermal die Gesammtbestimmungen wiederholt, so dafs die in folgenden Tabellen niedergelegten Beobachtungen das Mittel aus vier Versuchen sind. Was insbesondere das eingelegte *Zink* betraf, so ergab es

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 502.

sich, dafs dasselbe nur durch die stärksten Lösungen von *Kalium-* und *Natriumnitrat* bei höherer Temperatur, sonst aber in keinem Falle angegriffen wurde. Aus diesen Nitraten entband sich Ammoniak; im Uebrigen wurden nur noch *Chlorkalium* und *Chlornatrium* untersucht. Von den folgenden Tabellen giebt die eine den Dampfdruck von reinem Wasser (über Zink erhitzt), die andere den Werth $\frac{p-p'}{n}$, in welchem p den Dampfdruck für reines Wasser (aus Tabelle I. ersichtlich), p' denjenigen des Wasserdampfes der Salzlösungen bei Gegenwart von n Salzmolekülen auf 100 Wassermoleküle bezeichnet.

I.

Dampfdrucke von reinem Wasser.

t^0	70°	75°	80°	85°	90°	95°
Regnault	233,3	288,8	354,9	433,2	525,5	633,7
Nicol	228,3	283,2	349,4	428,3	521,4	631,0
Differenz	5,0	5,6	5,5	4,9	4,1	2,7

II. n Chlorkalium, 100 H_2O — $\frac{p-p'}{n}$. — III. n Chlornatrium, 100 H_2O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°	n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	3,80	4,80	6,10	7,35	8,70	11,15	2	4,25	5,40	6,85	8,20	10,20	12,30
4	4,15	5,13	6,28	7,75	9,35	11,50	4	4,50	5,63	7,00	8,45	10,23	12,55
6	4,22	5,20	6,48	7,93	9,63	11,77	5	4,52	5,70	7,04	8,60	10,50	12,66
8	4,31	5,34	6,65	8,11	9,84	11,89	6	4,73	5,90	7,25	8,75	10,58	12,83
10	4,43	5,47	6,75	8,22	9,97	12,07	8	4,88	6,08	7,49	9,10	11,03	13,39
							10	5,04	6,24	7,66	9,31	11,28	13,64

IV. $\frac{p-p'}{n}$ · *n* salpeters. Kalium, 100 H_2O

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
1	3,90	5,20	6,80	7,80	9,40	11,10
2	3,75	4,85	6,10	7,50	9,10	10,60
3	3,33	4,20	5,23	6,57	8,00	9,77
4	3,35	4,18	5,20	6,50	7,93	9,75
5	3,16	4,04	5,00	6,16	7,58	9,30
10	2,73	3,46	4,30	5,37	6,62	8,13
15	2,43	3,08	3,86	4,79	5,91	7,25
20	2,25	2,84	3,57	4,42	5,47	6,71
25	2,05	2,63	3,30	4,08	5,01	6,16

V. $\frac{p-p'}{n}$ · *n* salpeters. Natrium, 100 H_2O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	4,25	5,45	6,65	8,10	9,85	11,90
4	4,03	4,90	6,05	7,48	9,00	11,03
5	3,96	4,92	6,14	7,48	9,12	11,16
6	3,82	4,77	6,02	7,35	8,98	10,92
8	3,84	4,74	5,86	7,18	8,75	10,70
10	3,67	4,58	5,67	6,97	8,49	10,33
15	3,45	4,28	5,30	6,50	7,95	9,65
20	3,29	4,05	4,97	6,14	7,47	9,06
25	3,07	3,79	4,69	5,77	7,05	8,52

Ferner wurde das Verhalten der obigen Salzlösungen von der gleichen Stärke bei verschiedenen Temperaturen näher untersucht und zu dem Ende der Ausdruck $\frac{p-p'}{n.p}\cdot 10000$ berechnet resp. bestimmt. Die Lösung von Chlorkalium zeigte sich dabei als ziemlich abhängig von der Temperatur, sie ergab für

$n =$	2	4	6	8	10
$\frac{p-p'}{n.p}\cdot 10000 =$	172 ± 5	181 ± 2	185 ± 2	189 ± 2	193 ± 1;

Chlornatrium, salpetersaures Natrium und salpetersaures Kalium ergaben dagegen folgende Werthe:

VI.

$\frac{p-p'}{n.p}\cdot 10\,000$ für *n* Chlornatrium, 100 H_2O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	186	191	196	191	196	195
4	197	192	200	197	196	199
5	198	201	202	201	202	201
6	207	208	208	204	203	203
8	214	215	214	214	212	212
10	221	220	219	217	216	216

VII. $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$ VIII.

n salpeters. Natrium, 100 H_2O — *n* salpeters. Kalium, 100 H_2O.

n	70°	75°	80°	85°	90°	95°	*n*	70°	75°	80°	85°	90°	95°
2	186	193	190	189	189	189	1	171	184	195	182	180	181
4	176	173	173	175	173	175	2	164	171	175	173	175	172
5	174	174	176	175	175	177	3	146	148	150	153	153	155
6	167	168	172	172	172	173	4	147	147	149	152	152	155
8	168	167	167	168	168	170	5	138	143	143	144	145	147
10	161	162	162	163	163	164	10	120	122	123	125	127	129
15	151	151	152	152	153	153	15	107	109	111	112	113	115
20	144	143	142	143	143	144	20	99	100	102	103	105	106
25	135	134	134	135	135	135	25	90	93	95	95	96	98

Diese Resultate stehen im Allgemeinen in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Tammann[1]. Der von Letzterem geprüfte Werth $T - T_1$ ist gleich $p - p'$, das obige n (Gramm-Molekül) ist gleich $\frac{m}{a}$, resp. auf Wasser bezogen gleich $\frac{m/a}{18}$, wenn m = dem Gewichtstheil in Grammen (nach Tammann) und a = dem Molekulargewicht ist. Um daher die Formel des Letzteren: $\frac{T - T_1}{T \cdot m} \cdot 1000$ in die obige $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$ umzuwandeln, hat man zu setzen: $\frac{T - T_1 \cdot 1000}{T \cdot m} \cdot \frac{a}{18} \cdot 10$, welches in der That gleich $\frac{p - p'}{n \cdot p} \cdot 10000$ ist. Derart verglichen, fand Nicol die Tammann'schen Werthe der relativen *molekularen Spannkrafterniedrigungen* ziemlich gleichmäſsig wieder. Als weiteres Ergebniſs obiger Untersuchungen stellte sich sodann heraus, daſs 1) das Wachsthum der Concentration bei constanter Temperatur für *Chlornatrium* und (obschon weniger markirt) für *Chlorkalium* gleichfalls ein Wachsthum von $p - p'$ für jedes Salzmolekül zur Folge hatte, während das Umgekehrte für *Natrium-*

[1]) JB. f. 1885, 93 ff.

und *Kaliumnitrat* stattfand. 2) Bei constanter Concentration verminderte steigende Temperatur für Chlornatrium die Spannkraftserniedrigung; für Chlorkalium blieb sie constant, während sie für Natrium- und Kaliumnitrat wuchs. 3) Wenn sowohl Temperatur als Concentration wachsen, so theilen sich die Salze in ähnlicher Weise: Verminderung der Spannkraftserniedrigung für Chlorkalium und Chlornatrium, geringe oder keine für Natriumnitrat und endlich merkliches Wachsthum für Kaliumnitrat. — Zum Schlufs erörterte Nicol noch einige Beziehungen zwischen Temperatur und Löslichkeit, welche indefs hier übergangen werden können.

W. Ramsay und S. Young[1]) mafsen die *Dampfdrucke* von *Brom* und *Jod* sowie auch *Monochlorjod* und zwar derart, dafs Sie um die Thermometerkugel des Apparats Asbest wickelten, sowie zwischen dem Destillationsapparat und dem Manometer eine mit festem Natriumamalgam gefüllte Röhre brachten. Zugleich bestimmten Sie auch die *Schmelz*- und *Siedepunkte* von Brom und Jod angesichts der hierin sehr abweichenden Angaben der Lehrbücher. Sie fanden den Schmelzpunkt von reinem Brom, das über Bromkalium gekocht hatte (zur Entfernung des Chlors) und dann destillirt war, zwischen —7,0 und —7,45°; den Siedepunkt desselben, je nachdem es über Schwefelsäure resp. Phosphorsäure getrocknet war, bei 57,65° (unter 749,8 mm) resp. 58,85° (unter 755,8 mm). Von den für die Dampfdrucke gefundenen Zahlen mögen folgende hier Platz finden:

Temperatur	Druck	Temperatur (flüssig)	Druck
fest —9,68°	35,55 mm	—5,04°	50,9 mm
„ —8,65	40,05	—2,63	57,9
„ —7,25	45,55	—0,31	65,25
flüssig*) —9,88	38,55	+10,4	111,8
„ —6,90	46,35	28,55	251,0
		47,65	518,2

*) Ueberschmolzen.

[1]) Chem. Soc. J. 49, 453.



Indefs wurde die Probe vom Siedepunkt 58,85° nunmehr mit Natronhydrat verdampft, das entstehende Bromat durch Hitze zersetzt, das wiedergewonnene Brom mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (zur Zerstörung von organischer Substanz) destillirt, sodann mit Bromkalium digerirt und endlich über Schwefelsäure getrocknet, wonach es bei 58,65° (unter 757 mm) siedete. Eine dritte Probe Brom wurde lediglich wie Probe 1. mit Bromkalium, jedoch durch Digestion über Nacht, gereinigt, sowie nach dem Schütteln mit Schwefelsäure destillirt und endlich wieder über letzterer getrocknet. Diese zeigte den Siedepunkt 58,6° (unter 754,4 mm) resp. 58,75° unter Atmosphärendruck; mit ihr wurden unter Anderem auch Dampfdrucke bei höherer Temperatur gemessen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
34,4°	315,05 mm	45,50°	478,2 mm	54,1°	636,1 mm
37,44	357,0	48,7	540,5	56,0	689,0
41,85	418,6	50,2	567,3		

Sodann berechneten Sie das Verhältnifs der absoluten Temperaturen von (flüssigem und festem) Brom zu Wasser unter dem gleichen Druck, resp. den Werth von c in der Formel $R' = R + c\,(t' - t)$[1]), in welchem c für flüssiges Brom = 0,000586, für festes = 0,00114 ist. Sie fanden diesen Werth = Const. — Für *Jod* wurden folgende Dampfdrucke gefunden:

1) Fest.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
58,1°	4,9 mm	80,4°	15,15 mm	96,8°	37,8 mm
64,5	6,05	86,0	21,25	102,7	50,65
66,3	6,25	91,8	28,95	105,7	59,85
75,2	11,5	91,9	29,6	113,8	87,0

[1]) Dieser JB.: Ramsay und Young, Thermochemie.

2) Flüssig.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
114,1°	89,8 mm	125,5°	135,8 mm	174,5°	575,3 mm
114,9	93,55	127,1	142,9	177,6	630,3
117,8	103,0	166,6	475,0	180,75	680,5
120,4	113,4	169,4	505,5	186,4	764,2
123,15	124,5	171,7	535,6		

Der Schmelzpunkt des verwendeten Jods war 113,8 bis 114,1° resp. 114,2°, der Siedepunkt 184,35° unter 760 mm. Auch bei diesem Körper wurde das Verhältnifs der absoluten Temperatur in flüssigem und festem Zustande zu Wasser berechnet, wonach dasselbe wie für Brom beim Erstarrungspunkt (—7,0 bis —8,4°), so auch für Jod beim Schmelzpunkt (114,3°) convergirte. Der Werth von *c* war deshalb ebenfalls = Const.; er betrug für flüssiges Jod + 0,0003986, für festes — 0,000407. — *Monochlorjod* zersetzt sich beim Erhitzen, infolge dessen die Curven der Dampfdrucke sehr unregelmäfsig verlaufen. Den Werth von *c* (in obiger Formel) fanden Sie für den festen Körper positiv, für den flüssigen negativ.

Aus einer gröfseren Abhandlung von J. D. van der Plaats [1]) über die Tension des *Quecksilber*dampfs [2]) und Verdunsten des Quecksilbers in trockener *Luft*, *Stickstoff* und *Kohlensäure* seien folgende Schlufsfolgerungen hervorgehoben: In die letzteren Gase verdunstet das Quecksilber bei 0° zu 55 mg per ccm, bei 10° zu 90 ccm, bei 20° zu 145 ccm. Nimmt man als Dichte des gesättigten Quecksilberdampfs bei gewöhnlicher Temperatur die Zahl 100 an (H = 1), so ist die Tension desselben in Luft, Stickstoff und Kohlensäure bei 0° = 0,0047 mm, bei 10° 0,008 mm und bei 20° 0,013 mm. Zur Bestimmung des in die Gase verdunsteten Quecksilbers kam Gold zur Verwendung, mit welchem theils nach der Ausfällung aus käuflichem Metall (die Fällung geschah

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 149 bis 181. — [2]) JB. f. 1885, 151 f.

zweimal, einmal mit Oxalsäure und sodann, nach dem Wiederauflösen mit Schwefligsäure) Bimsstein imprägnirt wurde (durch Einlegen in die Lösung und nachfolgendes Erhitzen auf Rothgluth) und das anderntheils in Gestalt dünner Blättchen zur Absorption diente. Diese kamen zusammt dem vergoldeten Bimsstein, dem in gleicher Art vergoldeter Asbest innig zugemischt war, in ein Rohr, das sodann an beiden Enden ausgezogen wurde und durch welches die in einem besonderen Apparate mit Quecksilber geschwängerten Gase hindurchgingen. Letztere wurden natürlich in geeigneter Weise getrocknet und gereinigt.

Die Abhandlung von W. Ramsay und S. Young[1]) über die *Dampfspannungen* des *Quecksilbers* ist bereits früher[2]) besprochen.

Berthelot und André[3]) untersuchten die Tension des trockenen *Ammoniumdicarbonats* und die Zersetzung desselben in Lösung. Sie fanden, dafs seine *Dissociationstension* in der Barometerleere eine sehr geringe sei, auch bei Gegenwart von Luft, Kohlensäure oder Ammoniak. Sie betrug etwa 1 mm selbst nach mehreren Tagen. Bei Gegenwart von einigen Tropfen Wasser zeigte sich bei 18° sogleich eine Tension von 8,4 mm, nach 10 Stunden von 61 mm und blieb sodann constant, nachdem sich die Temperatur etwas verringert hatte, um 59,5 mm herum. Fügten Sie sodann dem feuchten Salz nur ein wenig mehr Wasser hinzu, so wurde sogleich eine Tension von 67,8 mm vermerkt; nach 24 Stunden betrug sie 122,3 mm, ohne constant zu werden, so dafs nach drei Tagen eine Spannung von 135,0 mm eintrat. Um genau zu erfahren, wie viel von einer gegebenen Menge trockener Substanz sich durch Zuführung trockener Luft überhaupt zersetzen könne, leiteten Sie diese durch ein U-Rohr, in welchem jene sich befand. Auf die Art erhielten Sie nur Spuren von Kohlensäure und Ammoniak und zwar verloren 0,9665 g während drei Stunden mittelst 4 Liter Luft nur 0,00025 g NH_3 und 0,00064 g CO_2, welche Verluste indefs dem in dem Salze occludirten Wasser zugeschrie-

[1]) Chem. Soc. J. 49, 37. — [2]) JB. f. 1885, 151 f.; lies daselbst S. 152 in der zweiten Spalte der Tabelle statt 381,81 mm 381,18 mm. — [3]) Compt. rend. 103, 665.

ben werden müssen, welches 0,00505 g betrug. Analoge Resultate erhielten Sie durch Einwirkung von Kohlensäure statt Luft auf das Dicarbonat; wodurch in der That gezeigt ist, dafs letzteres nur bei Gegenwart von Wasser sich wirklich dissociirt, obschon ohne dasselbe eine, indefs minimale Tension sich zeigt. Im Uebrigen ist noch zu bemerken, dafs die Dissociation durch Wasser die Gase, Kohlensäure und Ammoniak, nicht in äquivalenter Menge erzeugt, sondern je nach den Bedingungen, in welchen das Wasser wirkt (ob innerhalb des Salzes, ob für sich in Dampfform), in verschiedenen Antheilen.

K. Jahn[1]) hat die *Dampfspannungen* von Lösungen einiger *organischen Verbindungen* dadurch gemessen, dafs er diese mittelst Druckverminderung bei Zimmertemperatur (in einem Bade von Aether-, Methyl- wie Aethylalkohol- und Wasserdampf) zur Verflüchtigung brachte. Folgende Tabellen geben die Resultate, in welchen p die Spannung des Wasserdampfs und π die gefundene Depression bedeutet.

	Molekulargewicht	Procentgehalt der Lösung	p 18 mm π	p 40 mm π	p 180 mm π	p 300 mm π	p 725 mm π
			I. Versuchsreihe.				
Carbamid	60	6	1,69	2,88	5,39	9,08	17,24
Oxalsäure	90	9	1,54	2,94	5,37	7,40	18,62
Weinsäure	150	15	1,42	2,84	5,76	8,05	17,67
Glucose	180	18	1,88	—	5,82	8,21	17,16
	Mittelwerthe:		1,63	2,88	5,58	8,18	17,67
			II. Versuchsreihe.				
Glycocoll	75	3,75	1,37	—	3,08	—	8,01
Hydrochinon . . .	110	5,5	1,74	—	3,91	—	7,79
Bernsteinsäure . .	118	5,9	2,44	—	3,94	—	8,11
Mannit	182	9,1	2,08	—	3,33	—	8,23

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 688.

Die *Molekular*-Dampfspannungsdepression organischer Verbindungen würde nach diesen, übrigens nur orientirenden Versuchen bei gleicher Temperatur eine constante sein.

Aus einer längeren Abhandlung von A. Richardson[1]) über die Dampfdrucke einiger *Alkohole* und *organischer Säuren* seien hier nur die für den von 50 zu 50 mm ansteigenden Druck gegebenen Tabellen hingesetzt.

I. Alkohole.

Druck Millim.	Methyl-alkohol t^0	Aethyl-alkohol t^0	Propyl-alkohol t^0	Isobutyl-alkohol t^0	Isoamyl-alkohol t^0
50	9,0	21,8	40,3	49,0	68,3
100	21,8	34,0	52,4	61,8	81,5
150	29,0	41,8	60,7	69,8	90,2
200	35,9	47,4	66,5	75,5	96,8
250	40,5	52,1	71,4	80,5	101,5
300	44,4	56,0	75,3	85,0	105,9
350	47,9	59,5	78,8	88,8	109,5
400	51,0	62,5	81,8	91,8	112,8
450	54,0	65,5	84,2	94,4	115,9
500	56,5	68,3	86,9	97,0	118,5
550	58,5	70,5	89,0	99,4	121,0
600	60,5	72,5	90,8	101,4	123,2
650	62,4	74,1	92,5	103,3	125,4
700	64,1	76,1	94,1	105,3	127,7
750	(65,9)	78,0	96,0	107,5	129,6
760	65,8	78,2	—	107,7	130,1

[1]) Chem. Soc. J. 49, 761 bis 776.

II. Säuren.

Druck Millim.	Ameisensäure t^0	Essigsäure t^0	Propionsäure t^0	Isobuttersäure t^0	Isovaleriansäure t^0
50	31	48,1	72,0	84,8	104,0
100	46,9	62,5	86,7	99,2	119,3
150	56,1	72,3	96,4	107,8	129,5
200	63,1	79,5	103,5	114,5	136,5
250	69,0	85,5	108,9	120,8	142,0
300	74,1	90,7	113,3	125,9	147,4
350	78,8	95,1	117,7	130,4	151,5
400	82,8	98,9	121,5	134,5	155,5
450	86,5	102,2	125,3	138,0	159,0
500	89,5	105,4	128,4	141,0	162,2
550	92,0	108,3	131,1	143,8	165,0
600	94,5	111,2	133,4	146,1	167,8
650	96,7	113,8	135,6	148,7	170,4
700	98,9	116,5	137,7	150,8	173,0
750	101,0	(119,0)	140,0	153,0	175,8
760	101,3	118,5	140,3	153,0	—

Aufserdem wurde noch *Glycerin* untersucht, welches bei 205,8° den Druck von 52,767 mm, bei 224,3° von 115,25 mm und bei 257,3° von 347,092 mm zeigte.

Eine Abhandlung von B. Weinstein [1]) über *Capillarität* hat ausschliefslich physikalisch-mathematisches Interesse.

Aus Versuchen von Gerstmann [2]) geht hervor, dafs eine aus *Capillaren* ausströmende *Flüssigkeit* eine andere Zusammensetzung besitzt, als die frei ausfliefsende. So zeigte Er, dafs eine 30procentige Lösung von *Alkohol* aus einer Capillare zunächst concentrirter, dann verdünnter und endlich erst in der angegebenen Concentration ausfliefst. Er erklärt dies durch Capillaritätswirkung in dem Sinne, dafs anfangs Wasser und Alkohol

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 544 bis 584. — [2]) Chem. Centr. 1886, 785.

geschieden werden und zwar an den Wänden der Capillare, während zwischen diesen Wandschichten die unveränderte Flüssigkeit frei austropfen kann. Diese Wandschichten bilden sich bei den heterogensten Flüssigkeiten, z. B. aufser Alkohol bei *Oxalsäure*, *Natron*lauge und *Kochsalz*, und zwar bei verschiedenster Concentration der Lösung sowohl als verschiedenen Drucken (250 mm, $1^1/_2$ m, $2^1/_2$ m, $3^1/_2$ m). Als poröse, zu den Capillarversuchen dienende Körper wurden verwendet: Thonzellen, geprefster Quarzsand und Harnleiter vom Pferde.

Eine Abhandlung von G. Quincke[1]) über *Capillarconstanten von Flüssigkeiten* ist wesentlich polemischen Inhalts[2]). — P. Volkmann[3]) machte dazu einige Bemerkungen.

In einer Arbeit von J. B. Cohen[4]) über *Capillarconstanten* von *Benzol* und *Homologen*, welche Er zur practischen *Bestimmung* der *Kohlenwasserstoffe* des *Steinkohlentheers* zu verwerthen wünscht[5]), sind aufser dem dazu dienenden *Apparat*, der hier nicht beschrieben werden kann, folgende *Werthe* jener Constanten, sowie solcher von anderen Körpern nebst Gemische angegeben, in welchen die Steighöhen für ein Thermometerrohr von 0,155 mm innerem Durchmesser gelten.

Substanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Temperatur
Benzol	80 bis 80,5°	83,65	15°
		83,05	16°
Toluol	109,7 bis 110,05°	83,95	15°
		83,2	16°
o-Xylol	143,8°	86,95	15,25°
p-Xylol	137,6 bis 138,8°	83,80	15,25°
m-Xylol	138,2 „ 138,7°	84,3	16°
Pseudocumol	167 „ 169°	86,1	16°
Mesitylen	160 „ 161°	84,75	16°

1) Ann. Phys. [2] **27**, 219 bis 228. — 2) Vgl. z. B. Magie, JB. f. 1885, 84 und die dort angeführten Arbeiten von Quincke. — 3) Ann. Phys. [2] **28**, 135. — 4) Chem. News **54**, 306 (Ausz.). — 5) Vgl. J. Traube: diesen JB., Analytische Chemie (Fuselöl im Alkohol).

Substanz	Siedepunkt	Steighöhe in Millimetern	Temperatur
Absoluter Alkohol . . .	—	71,5	—
{200 Tropfen Benzol . . { 2 „ Alkohol .	— —	82,5	16°
Schwefelkohlenstoff . .	—	64,9	15°
{200 Tropfen Benzol . . { 5 „ CS_2 . . .	— —	82,7	15°
{200 Tropfen Benzol . . { 10 „ CS_2 . . .	— —	81,45	15°
Petroleum	79 bis 81°	71,8°	15°
{300 Tropfen Benzol . . { 10 „ Petroleum	— —	82,45°	15°
{300 Tropfen Benzol . . { 6 „ Petroleum	— —	83,1°	15°

Man ersieht aus Obigem, dafs, falls reine Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, *p*-Xylol) vorliegen, man aus ihren Steighöhen keine analytischen Bestimmungen ableiten kann. Indefs lassen sich doch kleine Verunreinigungen des *Benzols*, wie sie im Handel häufig sind, mittelst dieser Methode entdecken.

Aus einer Arbeit von K. Noack[1]) über die *Fluidität* (reciproker Werth der *Reibung*, *Viscosität*, spec. *Zähigkeit*) von *Flüssigkeitsgemischen* ist Folgendes hervorzuheben: Untersucht wurden 13 Mischungen von Wasser und absolutem *Alkohol* verschiedener Concentration, und der dazu dienende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus zwei Kugelröhren des fast möglichst gleichen Inhalts, die durch eine Capillare verbunden waren, durch welche das Flüssigkeitsgemisch von der einen Kugel zur anderen und umgekehrt getrieben wurde. Um dies zu ermöglichen, resp. um einen constanten Druck herzustellen, brachte Er an entsprechender Stelle und mit entsprechender Vorrichtung eine Mariotte'sche, mit Chlorzinklösung von 1,6 spec. Gewicht angefüllte Flasche an, durch deren Hebung resp. Senkung der verdünnte Alkohol hin-

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 289.

über und herüber gedrückt werden konnte. Den Druck bestimmte ein an einem Zwischengefäfs (Woulff'sche Flasche) angebrachtes Manometer; die Kugeln standen in einer Wanne, die beliebig mit Eis gekühlt resp. mit Wasserdampf erwärmt wurde, innerhalb welcher (an der Capillare) auch das nöthige Thermometer sich befand. Zur Berechnung benutzte Er die von Meyer[1]) verbesserte Poiseuille'sche Formel[2]) für den inneren Reibungscoefficienten in *absolutem* Mafse: $\eta = \frac{\pi . \delta . p . d^4 . z . g}{2^7 . l . v}$, in welcher p den wirksamen Quecksilberdruck in Centimetern (unter dem der Ausflufs statthat), δ das specifische Gewicht des Quecksilbers, d den Röhrendurchmesser, l die Röhrenlänge, v die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Cubikcentimetern, 2 die dazu erforderliche Zeit in Secunden und g die Beschleunigung der Schwere (für Giefsen, in welcher Stadt die Versuche angestellt wurden, = 981,05 cm) bedeuten. Der umgekehrte Werth von η ist die *Fluidität*; die Ausflufszeit t wurde an einem (mit Auslösung und Arretirung versehenen) Chronoskop gemessen. In der folgenden Tabelle sind für die Fluidität F die Constanten a, b, c gemäfs der Interpolationsformel $F = a + bt + ct^2$ angegeben; jede Versuchsreihe umfafste das ganze Intervall von 0 bis 60° und zwar von 5 zu 5° (Siehe S. 107).

Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 bei 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. Alkohol findet man für *absoluten Alkohol* bei 0° die Fluidität: $F = 56{,}0$. Aus der Tabelle ersieht man, dafs die Fluidität der Alkohol-Wasser-Gemische am kleinsten ist zwischen dem Gehalt von 35 und 50 Proc. an Alkohol, und zwar war diese Erscheinung (wie aus einer zweiten Tabelle des Originals hervorgeht) auch ziemlich unabhängig von der Temperatur; bei etwa 27° besitzen die Mischungen von 34,6 und 53,4 Proc. die gleiche Fluidität. Das Maximum der *Contraction* liegt gleichfalls unabhängig von den Temperaturänderungen bei einem Gehalt von 46 Proc. Alkohol[3]), bei welcher das *Hydrat* $C_2H_6O . 3H_2O$[4]) entsteht. Setzt man diesem mehr und mehr

[1]) Ann. Phys. [2] 2, 387; in den JB. nicht übergegangen. — [2]) JB. f. 1847 und 1848, 139. — [3]) Vgl. Mendelejeff, JB. f. 1869, 42 f. — [4]) Daselbst.

Alkohol hinzu, so steigt die Fluidität der Mischung bis zu derjenigen des reinen Alkohols, während umgekehrt die 35procentigen Mischungen beim weiteren Verdünnen mit Wasser an Fluidität gewinnen.

Versuchsreihe	Proc. Alkohol	Spec. Gew. $d\frac{15}{15}$	a	b	c	Zahl der Versuche
1 *(Wasser)*	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Derselbe[1]) hat in analoger Weise auch die *Fluidität* der *Essigsäure* verschiedener Concentration untersucht. Da der Apparat und die Methode die gleichen waren, wie oben für Alkohol angegeben, so brauchen hier nur folgende Tabellen reproducirt zu werden. Die erstere enthält die Coefficienten der Interpolationsformel von der Form: $F = a + bt + ct^2$.

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 666 bis 684.

Coefficienten der Interpolationsformel:

Procentgehalt der Essigsäure	*a*	*b*	*c*	Procentgehalt der Essigsäure	*a*	*b*	*c*
99,80	57,962	0,8734	0,008 579	74,77	19,443	0,6989	0,007 778
99,75	57,444	0,9427	0,006 890	69,85	19,643	0,7549	0,007 218
99,35	46,033	1,3040	0,002 402	64,85	20,097	0,8460	0,006 221
98,52	41,996	1,3725	— 0,000 295	44,85	25,179	1,0103	0,007 994
94,70	28,384	1,0790	0,004 052	29,90	31,098	1,1917	0,009 963
89,82	22,711	0,7208	0,009 042	14,82	40,436	1,5611	0,009 472
85,48	20,447	0,7362	0,007 197	0,00	55,557	2,0615	0,008 306
79,32	19,114	0,7053	0,007 749				

Hieraus läfst sich erkennen, dafs der Verlauf der Fluidität einer Mischung von 98,52 Proc. proportional der Temperatur erfolgt, da der Einflufs des quadratischen Gliedes innerhalb der Beobachtungsfehler fällt. Beschränkt man sich auf zwei Glieder, so würde die Formel lauten müssen: $F = 42,371 + 1,3498\,t$. — Folgende Tabellen enthalten die berechneten Werthe der Fluidität bei verschiedener Concentration und Temperatur.

I.

Temperatur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten								Temperatur
	0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,32	
0°	55,56	40,44	31,10	25,18	20,10	19,64	19,44	19,11	0°
5	66,07	48,48	37,31	30,43	24,48	23,60	23,13	22,83	5
10	77,00	56,99	44,01	36,08	29,18	27,91	27,21	26,94	10
15	88,35	65,98	51,22	42,13	34,19	32,59	31,68	31,44	15
20	100,10	75,45	58,92	48,58	39,50	37,63	36,52	36,22	20
25	112,29	85,39	67,12	55,43	45,13	43,03	41,78	41,59	25
30	124,88	95,80	75,82	62,68	51,07	48,79	47,41	47,25	30

Temperatur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten								Temperatur
	0	14,82	29,90	44,85	64,85	69,85	74,77	79,32	
35°	137,88	106,69	85,02	70,33	57,33	54,91	53,43	53,29	35°
40	151,31	118,04	94,72	78,38	63,89	61,39	59,84	59,72	40
45	165,14	129,87	104,91	86,83	70,76	68,23	66,64	66,54	45
50	179,40	142,18	115,60	95,68	77,95	75,43	73,83	73,75	50
55	194,07	154,95	126,80	104,93	85,44	83,00	81,41	81,34	55
60	209,15	168,20	138,48	114,58	93,25	90,92	89,38	89,33	60

II.

Temperatur	Gehalt der Essigsäure in Gewichtsprocenten							Temperatur
	85,48	89,82	94,70	98,52	99,35	99,75	99,80	
0°	20,45	22,71	28,28	42,00	46,04	57,44	57,96	0°
5	24,31	26,54	33,88	48,85	52,62	62,33	62,54	5
10	28,53	30,82	39,58	55,69	59,32	67,56	67,55	10
15	33,11	35,56	45,48	62,52	66,14	73,13	72,99	15
20	38,05	40,74	51,58	69,33	73,08	79,05	78,86	20
25	43,35	46,38	57,89	76,13	80,14	85,32	85,16	25
30	49,01	52,47	64,40	82,91	87,32	91,92	91,88	30
35	55,03	59,02	71,11	89,68	94,62	98,88	99,04	35
40	61,41	66,01	78,03	96,43	102,04	106,17	106,62	40
45	68,15	73,46	85,15	103,17	109,58	113,82	114,64	45
50	75,25	81,36	92,46	109,89	117,24	121,80	123,08	50
55	82,71	89,71	99,99	116,60	125,02	130,13	131,95	55
60	90,53	98,51	107,71	123,29	132,92	138,81	141,25	60

Den im Original gegebenen Curven zufolge liegt das Minimum der Fluidität bei einer Zusammensetzung, entsprechend einem Gehalt von 7 Proc. Essigsäure, demzufolge bei einer Säure der

Formel $C_2H_4O_2.H_2O$: *Essigsäurehydrat.* Von hier an wächst die Fluidität mit steigender Concentration sehr rasch.

W. Alexejew[1]) hat Seine[2]) Arbeiten über *Lösungen* übersichtlich und ausführlich in einem deutschen Journal veröffentlicht.

An einer sehr lesenswerthen Discussion über die *Natur der Lösung*[3]), aus welcher im Uebrigen neue Daten nicht zu verzeichnen sind, betheiligten sich W. A. Tilden[4]) und S. U. Pickering[5]). Auch von W. Ramsay und Sydney Young[6]) lieferten Beiträge zur obigen Frage in einem Aufsatze: Ueber die Natur der *Flüssigkeiten*, der einen Auszug nicht zulässt und in welchem namentlich ausgeführt wurde, dafs die *Dichte* der gesättigten Dämpfe von Flüssigkeiten, wie *Alkohol*, *Methylalkohol* und *Aether* u. s. w. mit fallender Temperatur und fallendem Druck abnimmt, umgekehrt aber, wenn diese zunehmen, ebenfalls zunimmt; während dies für *Essigsäure* nur bei hohen Temperaturen gilt, da bei niederen Temperaturen im Gegentheil das Umgekehrte statthat. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten der Essigsäure und anderer Flüssigkeiten, abgesehen von den geläufigen Erklärungen durch Dissociation resp. Entstehung von Molekülverbindungen wurde nicht gegeben.

R. Broom[7]) untersuchte die Contraction beim Mischen gleicher Volumina einer gesättigten *Salzlösung* mit Wasser. Er fand, wenn er die angegebenen Theile wasserfreien Salzes in 100 Thln. Wasser löste und nunmehr mit einem gleichen Volum Wasser versetzte, folgende Contractionen, die Er mit Hülfe einer Capillare, welche an einem weiten, für die Mischung dienenden Rohr safs, mafs.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 305 bis 338. — [2]) JB. f. 1882, 80; f. 1883, 85, 123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — [3]) Siehe namentlich die Arbeiten von Nicol, JB. f. 1883, 89 bis 92; f. 1884, 112 bis 115, 124; f. 1885, 91 ff.; diesen JB. S. 112; sowie Alexejew, JB. f. 1882, 80; f. 1883, 85, 123; f. 1884, 110 f., 111, 200 f., 201; f. 1885, 87, 89 f. — [4]) Chem. News 54, 95 (Corresp.), 181. — [5]) Daselbst 54, 215. — [6]) Daselbst 54, 203. — [7]) Ann. Phys. Beibl. 10, 604.

Salze	Thle. wasserfreien Salzes	Contraction in Proc.	Salze	Thle. wasserfreien Salzes	Contraction in Proc.
Chlorkalium	31,97	0,325	Salpeters. Ammon . .	185	0,772
Schwefels. Kalium . .	10,1	0,082	Chlorcalcium	63,3	1,135
Salpeters. Kalium . .	20,77	0,144	Chlorbaryum	33,3	0,235
Kohlens. Kalium . .	88,72	2,682	Schwefels. Magnesium	30,5	0,677
Chlornatrium	35,75	0,490	Schwefels. Zink . . .	48,36	0,835
Schwefels. Natrium .	8,04	0,107	Schwefels. Eisen . .	19,9	0,327
Salpeters. Natrium .	84,3	0,975	Kalialaun	4,99	0,033
Kohlens. Natrium . .	16,66	0,206	Schwefels. Kupfer . .	20,92	0,218
Chlorammonium . .	36,6	0,273	Salpeters. Blei . . .	48,3	0,228

Ammoniak gab keine Contraction, sondern eine Ausdehnung beim Mischen mit Wasser.

J. Setchénoff[1]) untersuchte die Vermehrung der Absorptionscoefficienten der *Kohlensäure* durch *Salzlösungen* nach Maſsgabe ihrer Verdünnung. Bezeichnen α und β die Absorptionscoefficienten der Gemische $a\,NaCl + b\,H_2O$ und $a\,NaNO_3 + b\,H_2O$, und wenn das Wasser des ersteren Gemisches durch die Natriumnitratlösung ersetzt wird, man also hat $a\,NaCl + (a\,NaNO_3 + b\,H_2O)$, so verhält sich der Absorptionscoefficient γ dieses letzteren zu α, wie β zu demjenigen des Wassers $= k$. Substituirt man ferner im dritten Gemisch dem Lösungsmittel eine Lösung von Chlornatrium in Wasser, so erhält man das Gemisch $a\,NaCl + (a\,NaCl + b\,H_2O)$, dessen Coefficient δ den folgenden Gleichungen entspricht: $\delta/\alpha = a/k$ und $\delta = a^2/k$. Hieraus folgt, daſs für eine Reihe von Chlornatriumlösungen, deren Verdünnungsgrade unter einander wie 1:2:4 sind, der Absorptionscoefficient eines jeden Gliedes der Reihe erhalten wird durch Division des Quadrates des Coefficienten des vorhergehenden Gliedes durch den Coefficienten des Wassers, natürlich bei der Versuchstemperatur. Die Gültigkeit dieser Gesetzmäſsig-

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 821 (Corresp.).

keit wurde durch Untersuchung an gesättigten Lösungen von Natriumchlorid und -nitrat gezeigt für die Temperatur von 15,2°, woraus die Gleichung $y = \alpha e^{-\frac{k}{x}}$ sich ergab (in welcher α den Lösungscoefficienten des Wassers bei der Versuchstemperatur und k die aus den Versuchen gefolgerte Constante bedeutet), die für die Curve gilt, die den Beziehungen des Volums zu denen des Wachsthums der Absorptionscoefficienten, sowie anderen Absorptionsphänomenen der Gase durch Salzlösungen entspricht. — In einer zweiten Mittheilung[1]) führte Er diese Curvengleichung noch für sehr grofse Verdünnungen weiter aus, worauf hier indefs nicht näher eingegangen werden kann.

W. W. J. Nicol[2]) setzte Seine[3]) Untersuchungen über die Sättigung von *Salzlösungen* fort. Er studirte nunmehr die Abhängigkeit des *Molekularvolums* eines Salzes von der Concentration (Wachsthum des Molekularvolums beim Wachsthum der Concentration) der Lösung und fand Er dafür eine Interpolationsformel von der Form $MV = 1800 + n\alpha + n^2\beta + n^3\gamma$, in welcher 1800 die Zahl für 100 Mol. H_2O, α, β und γ Constanten bedeuten und n gleich der Anzahl der Salzmoleküle ist. Die untersuchten Salze waren: *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *salpetersaures Natrium*, *salpetersaures Kalium*, und fand Er für dieselben folgende Constanten: Na Cl: $\alpha = 16{,}634$, $\beta = 0{,}7711$, $\gamma = 0{,}0351$; K Cl: $\alpha = 27{,}103$, $\beta = 0{,}738$, $\gamma = 0{,}041$; Na NO_3: $\alpha = 28{,}3$, $\beta = 0{,}65$, $\gamma = 0{,}018$; K NO_3: $\alpha = 37{,}82$, $\beta = 1{,}254$, $\gamma = 0{,}114$. Die hiernach berechneten stimmten mit den gefundenen Molekularvoluminis ziemlich überein, mit Ausnahme der gesättigten Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, welche Thatsache indefs wenig zu bedeuten hat. Was die *Sättigung* insbesondere betrifft, so fand sich, dafs eine gesättigte Lösung eine solche war, in welcher $n = \beta/2\gamma$ gesetzt werden konnte. — Hinsichtlich der Sättigung einer Lösung von Salzgemischen besprach Er eingehend die Rüdorff'schen[4]) Resultate.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 825 (Corresp.). — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 70. — [3]) JB. f. 1884, 112. — [4]) JB. f. 1885, 101.

Ch. Tomlinson[1]) machte einige Bemerkungen zu den Arbeiten von W. W. J. Nicol[2]), wesentlich betreffend die Definition der *übersättigten Salzlösungen*. Er erinnerte an einige bekannte ältere Daten, welche mit der Anschauung des Letzteren sich in Uebereinstimmung befinden.

Pagliani und Battelli[3]) haben den *Reibungscoefficienten* $\eta = a/(1 + bt)$ für gashaltige Flüssigkeiten, nämlich *Lösungen* von *Ammoniak*, *Chlorwasserstoff*, *Schwefligsäure*, *Chlor* und *Kohlensäure* untersucht. Sie fanden 1) dafs schon geringe Mengen von Gas den Coefficienten η merklich erhöhen; z. B. eine Lösung von $^1/_{500}$ Thl. Kohlensäure in 1 Thl. Wasser um mehr als 4 Proc. 2) η wächst mit der Menge des gelösten Gases, indefs, wie die Versuche mit Ammoniak zeigten, bis zu einem Maximum für eine bestimmte Concentration. 3) Mit steigender Temperatur nimmt η ab, wie allgemein bei Flüssigkeiten beobachtet, während für die Gase selbst das Gegentheil stattfindet. 4) Je gröfser η für das Gas selbst ist, um so gröfser scheint auch die Vergröfserung des Reibungscoefficienten durch die Lösung zu sein; z. B. ergiebt sich für 0° bei einer Lösung von etwa 5 Mol. Ammoniak auf 6 Mol. Wasser $\eta = 0{,}01989$ und für eine viel verdünntere von *Chlorwasserstoffsäure* (2 Mol. HCl auf 6 Mol. Wasser) $\eta = 0{,}03506$[4]). 5) Obschon sich, wie erwähnt, für Ammoniaklösungen mit wachsender Concentration ein Maximum für η zeigt, so findet dies doch nicht für Lösungen von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure statt; letztere zeigen indefs mit wachsender Concentration eine wachsende Dichte, während erstere an Dichte abnehmen, wenn die Concentration wächst. — Dieselben[5]) haben auch für folgende *Alkohol*-Lösungen den Reibungscoefficienten η bestimmt, nämlich für Lösungen von *Methyl-*, *Aethyl-*, *Propyl-*, *Isobutyl-* und *Amylalkohol*, wobei Sie constatirten, dafs 1) der Reibungscoefficient mit dem Molekulargewicht und dem Siedepunkt wächst, jedoch nicht nach einer bestimmten Relation; 2) sich zwar ein Maximum

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 417. — [2]) JB. f. 1885, 91. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 81. — [4]) Vgl. über die Reibungscoefficienten der Gase O. E. Meyer und F. Springmühl, JB. f. 1873, 16 f. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 221.

des Coefficienten für die Mischungen der Alkohole mit Wasser ergiebt, allein ohne Beziehung zur molekularen Zusammensetzung; 3) scheint eine Beziehung zwischen η und der Dampfspannung der gemischten Flüssigkeiten zu bestehen, derart, daſs der Reibungscoefficient der Mischung um so gröſser, je kleiner die Dampfspannung des mit dem zu untersuchenden Körper gemischten Flüssigkeitsbestandtheils ist.

E. Raoult[1]) beschäftigte sich mit der *Dampftension* von *Aether* oder Lösungen *organischer Verbindungen* in Aether. Zu den Versuchen diente Ihm eine Barometerröhre, die oben zu einer später zuzuschmelzenden Spitze ausgezogen (um jede Spur von Gas zu entfernen), 1 m hoch war und einen inneren Durchmesser von 1 cm besaſs. In dieselbe kam der Aether oder die ätherische Lösung in einer Höhe von ungefähr 30 mm. Was den Einfluſs der Temperatur betraf, so ergab es sich, daſs zwischen 0 und 25° die Differenz der Dampftension zwischen einer ätherischen Lösung und Aether selbst proportional der Dampftension des letzteren war, derart, daſs, wenn man mit f die Dampftension des Aethers und mit f' diejenige des Dampfes einer ätherischen Lösung der gleichen Temperatur bezeichnet, das Verhältniſs $\frac{f-f'}{f}$ unabhängig von der Temperatur ist. Für die *Concentration* ergab sich ferner, daſs bei Lösungen von 1 bis 5 Mol. Substanz, gelöst in 5000 g Aether, die Differenz zwischen ihrer Dampftension und derjenigen des Aethers anscheinend proportional ist dem Gewicht der aufgelösten Substanz in einem bestimmten Gewicht des Lösungsmittels. Bezeichnet man deshalb mit M das Molekulargewicht einer bestimmten Verbindung und mit P das Gewicht derselben in 100 g Aether, so hat man $\frac{f-f'}{f} \cdot \frac{M}{P} = K$ und es repräsentirt in Folge dessen K die relative Differenz der Dampftension, welche 1 Mol. Substanz erzeugt, indem es sich in 100 g Aether auflöst. Diese Menge ist constant für jede Substanz und ist deshalb die *molekulare Spannungsverminderung* genannt worden.

---

[1]) Compt. rend. 103, 1125.

Endlich studirte Er den Einfluſs der chemischen Natur des gelösten Körpers, wobei es sich ergab, daſs zwar die positive Spannungsverminderung (für Gramme Substanz) verschieden war, jedoch die molekulare Spannungsverminderung constant blieb. Dies zeigte Er für folgende Verbindungen:

Substanz in Aether gelöst	Molekulargewicht	Molekulare Spannungsverminderung
Perchloräthylen	237	0,71
Terpen	136	0,71
Salicylsäure-Methyläther . . .	152	0,71
Azocuminsäure-Methyläther . .	382	0,68
Cyansäure	43	0,70
Benzoësäure	122	0,71
Trichloressigsäure	163,5	0,71
Benzaldehyd	106	0,72
Caprylalkohol	130	0,73
Cyanamid	42	0,74
Anilin	93	0,71
Quecksilberäthyl	258	0,69
Antimonchlorür	228,5	0,67

Hieraus erhellt also, daſs, wenn man 1 Mol. irgend einer Substanz in Aether auflöst, man die Dampftension des letzteren zwischen 0 und 25° für jede Temperatur um einen Werth von $\pm$ 0,71 vermindert.

G. W. A. Kahlbaum[1]) hat den Einfluſs des atmosphärischen Druckwechsels auf den *Siedepunkt* von Verbindungen bei *Aethyläther* (specifisches Gewicht 0,720) untersucht. Als Thermometer verwendete Er ein in 0,1° getheiltes von Geissler, welches, zur Verhinderung etwaiger Aenderungen des Fixirpunktes, während der ganzen Dauer des Versuchs (4 Monate) auf der Temperatur

[1]) Ber. 1886, 3093.

des kochenden Aethers gehalten wurde. Demzufolge brachte Er stets nach dem Versuch das Thermometer mit Watte umhüllt wieder in das Glasrohr, das in einem Kolben mit Rückflufskühler stak, in welchem der Aethyläther kochte. Der Siedepunkt wurde derart genommen, dafs aus einer 300 ccm fassenden Platinblase, in welche 150 ccm Substanz kamen, 50 ccm herausdestillirt wurden, wonach die Temperatur festgestellt wurde. In der folgenden Tabelle sind neben den Siedepunkten bei den vermerkten Drucken (anfangend bei 721 mm) die gefundenen Differenzen, und zwar auch für *Wasser*, nach den Untersuchungen von Broch[1]) angegeben.

Druck in mm	Wasser		Aethyläther	
	Temperatur	Verschiebung	Temperatur	Verschiebung
721	98,54°	0,15°	33,13°	0,17°
725	98,69°		33,30°	
726	98,73°	0,15°	33,34°	0,17°
730	98,88°		33,51°	
731	98,92°	0,15°	33,55°	0,16°
735	99,07°		33,71°	
736	99,11°	0,15°	33,75°	0,14°
740	99,26°		33,89°	
741	99,30°	0,14°	33,93°	0,14°
745	99,44°		34,07°	
746	99,48°	0,15°	34,10°	0,14°
750	99,63°		34,24°	

Hiernach darf man annehmen, dafs die Siedepunkte des Wassers und des Aethers innerhalb der Schwankungsgrenzen des atmosphärischen Luftdrucks so gut wie parallel verlaufen. Da nun diese zwei Körper in ihren Siedepunkten um 70° Differenz zeigen, so darf man wohl annehmen, dafs dasselbe auch für solche

[1]) In der JB. f. 1881, 42 erwähnten Abhandlung.

gilt, deren Siedepunkte um ebenso viel Grade oberhalb, als derjenige des Aethers unterhalb des Wassers liegen. Es würden also Verbindungen von den Siedepunkten 30 bis 180° ähnliche Verschiebungen bei wechselndem Luftdruck zeigen. Aus einer anderen Tabelle berechnete Er sodann diese Verschiebungen für die Drucke von 720 bis 780 mm, wonach 0,1° = 2,69 mm und 1 mm = 0,037° im Mittel entspräche [1]).

Im Verlauf Seiner [2]) Untersuchungen über die innere *Reibung* (*Viscosität*) von *Flüssigkeiten* hat P. de Heen [3]) die Anwendbarkeit Seiner Formel für eine Reihe von anderen Substanzen gezeigt. Der Formel gab Er nunmehr den allgemeineren Ausdruck $\frac{F_0}{F_0 + (dF/dx)} = F_0^{\frac{1}{5,5}} \times C$, in welchem $\frac{dF}{dx}$ die Veränderung des Reibungscoefficienten bezeichnet für eine Veränderung der Temperatur von 20°. Untersucht wurden: *Benzoësäure-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Butyl-* und *-Amyläther*, *Buttersäure-Methyl-*, *-Aethyl-*, *-Butyl-*, und *-Amyläther*, *Valeriansäure-Amyläther*, *Toluol* und *Xylol*. Zunächst stellte sich heraus, dafs für verschiedene Flüssigkeiten von gleicher Temperatur der Werth dF/dx einzig von dem Werthe F_0 abhängig war; sodann aber, dafs zwei Flüssigkeiten, welche bei einer bestimmten Temperatur den gleichen Reibungscoefficienten besafsen, diesen doch nicht für eine andere bestimmte behielten, dafs vielmehr der Reibungscoefficient beim Wachsthum der Temperatur gleichfalls sich vergröfserte und somit der Werth von dF/dx sich verringerte. Die Constante C betrug für die obigen Substanzen ± 0,849, schwankte indefs zwischen 0,814 (Xylol) und 0,894 (Benzoësäure-Butyläther). Für den Einflufs der Temperatur stellte Er nach den vorliegenden, von Ihm festgestellten Daten ferner die Gleichung auf $\frac{F}{F + (dF/dx)} = F^{\frac{1}{n}} \times A$, in welcher die Werthe von n resp. A für folgende Körper folgende Mittelwerthe zeigten: Benzoësäure-Amyläther,

---

[1]) Vgl. Kopp, in der JB. f. 1885, 33 besprochenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1884, 107 f. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 29.

$n = \pm 4{,}30$, $A = 1/1{,}417$; Benzoësäure-Butyläther, $n = \pm 4{,}01$, $A = 1/1{,}462$; Benzoësäure-Aethyläther, $n = \pm 4{,}05$, $A = 1/1{,}445$; Valeriansäure-Amyläther, $n = \pm 4{,}25$, $A = 1/1{,}365$; Buttersäure-Methyläther, $n = \pm 4{,}02$, $A = 1/1{,}381$; Buttersäure-Aethyläther, $n = \pm 4{,}03$, $A = 1/1{,}381$; Buttersäure-Butyläther, $n = \pm 4{,}13$ $A = 1/1{,}349$; Buttersäure-Amyläther, $n = \pm 4{,}02$, $A = 1/1{,}381$ und Benzoësäure-Methyläther, $n = \pm 4{,}04$, $A = 1/1{,}445$.

Die Arbeit von J. Traube[1]) über die innere *Reibungsconstante* und die *specifische Zähigkeit* organischer *Flüssigkeiten* und ihrer wässerigen *Lösungen* ist zum Theil, sofern sie die *Capillaritätsconstanten* von Hologenverbindungen u. s. w. betrifft, schon früher[2]) erschienen. Das noch nicht Besprochene ist aufserdem in einem anderen Journal[3]) zu finden, welchem die folgenden Darstellungen wesentlich nachgehen, da die Resultate darin einfacher und übersichtlicher als wie in der ersteren Quelle enthalten sind. Die Steighöhen im capillaren Rohr wurden nunmehr für *Fettsäuren* und *Alkohole* der Fettreihe mit Hülfe des in der früheren Abhandlung[4]) beschriebenen *Apparats* ausgeführt. In der folgenden Tabelle bezeichnet r den mittleren Radius der Versuchsröhre, h die Steighöhe, a^2 die specifische Zähigkeit und ϑ den capillaren Randwinkel. Bei den Versuchen zeigten sich selten Abweichungen von mehr als $1/10$ bis $1/5$ mm für den Werth der Steighöhen, so dafs in den Constanten $r.h = a^2 \cos \vartheta$ und $(r.h.s)/2 = \alpha \cos \vartheta$ die zweite Decimale nur selten von den Fehlerquellen beeinflufst sein dürfte Der Meniscus wurde mit $r/3$ in Rechnung gebracht; s_{20} stellt endlich das auf Wasser von 4^0 bezogene specifische Gewicht der Lösung und T die Temperatur vor. Es fand sich:

---

1) Ber. 1886, 871 bis 892. — 2) JB. f. 1885, 79 ff.; f. 1884, 55 f. — 3) J. pr. Chem. [2] 34, 292 bis 311, 515 bis 538. — 4) JB. f. 1885, 79; siehe auch Ber. 1886, 874.

I. Alkohole.

Methylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 19^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,56	14,637
10	0,9802	66,35	11,485
20	0,9667	57,24	9,908
30	0,9520	50,80	8,793
40	0,9850	46,45	8,040
50	0,9164	43,55	7,539
60	0,8953	41,05	7,106
80	0,8477	37,16	6,432
100	0,7931	32,90	5,695

Aethylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 17{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,84	14,686
10	0,9822	57,25	9,910
20	0,9690	46,45	8,040
30	0,9544	40,30	6,976
40	0,9355	37,51	6,493
50	0,9143	36,06	6,242
60	0,8913	35,14	6,135
80	0,8424	34,53	5,977
100	0,7906	32,81	5,679

Propylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 21^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,58	14,693
10	0,9840	42,01	7,129
30	0,9510	32,54	5,522
50	0,9141	33,06	5,610
70	0,8697	34,04	5,777
100	0,8051	35,03	5,945

Isopropylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 21{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,45	14,671
10	0,9835	47,92	8,132
30	0,9574	33,05	5,609
50	—	31,93	5,419
—	—	—	—
100 (?)	0,8076	32,25	5,473

Norm. *Butylalkohol.*

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9955	51,52	8,918
4	0,9927	40,93	7,085
6	—	33,31	5,766

Isobutylalkohol.

$r = 0{,}1731$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	84,75	14,670
2	0,9949	51,55	8,923
4	0,9922	41,16	7,125
6	0,9895	34,71	6,008
8	0,9869	30,05	5,202
100	0,8029	32,98	5,709

Isoamylalkohol.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos\vartheta$[1])
0	0,9983	86,70	14,713
1	0,9967	47,90	8,129
2	0,9951	36,10	6,126
2,5	0,9946	33,55	5,693
100	0,8121	35,05	5,948

II. Säuren.

Ameisensäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 19^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos\vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

Essigsäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 20^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos\vartheta$
0	0,9983	86,50	14,679
10	1,0125	65,05	11,039
30	1,0379	50,82	8,624
50	1,0576	43,95	7,458
70	1,0689	38,65	6,559
77	1,0704	37,15	6,304
80	1,0705	36,50	6,194
99,6	1,0535	31,05	5,269

Propionsäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos\vartheta$
0	0,9983	86,62	14,699
10	1,0168	74,56	12,653
30	1,0700	62,45	10,597
50	1,1159	54,26	9,208
100	1,2196	36,92	6,265

Buttersäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 18^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos\vartheta$
0	0,9983	86,82	14,733
10	1,0086	36,75	6,236
30	1,0047	33,70	5,719
50	1,0008	33,95	5,761
100	0,9624	32,90	5,583

[1]) Im Original steht $a^1 \cos\vartheta$ (?).

Isobuttersäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 17{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	87,03	14,769
5	1,0006	46,62	7,911
10	1,0035	34,98	5,936
15	1,0039	33,53	5,690
20	1,0037	32,48	5,512
100	0,9519	31,48	5,342

Isovaleriansäure.

$r = 0{,}1697$ mm; $T = 19{,}5^0$

Gew.-Proc.	s_{20}	h^{mm}	$a^2 \cos \vartheta$
0	0,9983	86,57	14,691
2	0,9987	45,55	7,730
4	0,9991	35,25	5,982
100	0,9318	32,50	5,515

Die vorliegenden Daten bestätigen hiernach die Gesetzmäfsigkeiten, die Er bereits bei Seinen früheren Untersuchungen gefunden hatte [1]). Für die Lösungen des Propyl- und Isopropylalkohols, wie für diejenigen des Isobutyl- und Isoamylalkohols namentlich ist zu bemerken, dafs dieselben für bestimmte mittlere Concentrationen ein Minimum der Constante $a^2 \cos \vartheta$ zeigen. — Er kam sodann eingehend zur Besprechung von *Tropfen*gröfsen und Tropfengewichten resp. von *Tropfenvolumen* und folgerte zunächst aus älteren Versuchen von Hagen [2]), dafs 1) das Gewicht des Tropfens mit der Zunahme der Abflufsgeschwindigkeit wachse, 2) die Gröfse $G/2r\pi$ (d. h. Quotient aus Tropfengewicht und Röhrenumfang) mit zunehmendem Röhrenradius abnehme und 3) der mittlere Werth dieser Gröfse 5,4688 mg betrage. Es ergab sich sodann in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen Hagen's, dafs die Gleichung $G/2r\pi = \alpha . \cos \vartheta$ (*Capillaritätsconstante* s. oben) nicht erfüllt werde; vielmehr stellte es sich, nach den im Original ausführlich beschriebenen Prüfungen an den oben verzeichneten *Alkoholen* und *Fettsäuren* heraus, dafs der Quotient $G/2r\pi$ für diese Flüssigkeiten (in Röhren von 0,6 bis 0,8 mm innerem Durchmesser) kleiner als die Capillaritätsconstante $\alpha \cos \vartheta$ war. Ferner folgerte Er aus den im Original mitgetheilten Tabellen, dafs die *Tropfenvolumina* proportional den *Steighöhen* im capillaren Rohr waren, oder die *Tropfen-*

[1]) Vgl. namentlich JB. f. 1884, 55. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1845, 78.

gewichte proportional den Producten aus Steighöhe und *specifischem Gewicht.* Ferner schlofs Er aus der Beschaffenheit von Tropfen aus engeren und weiteren Röhren, resp. durch entsprechende Experimente, dafs das Tropfengewicht das Gewicht derjenigen *Flüssigkeits*menge bezeichnet, welche von der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche des *Tropfenmeniscus* (Meniscus des Tropfens gleich Wandstück des Tropfens, bedingt durch das Segment, welches an der Ausflufsröhre hängen bleibt) getragen werden kann. Dieses Tropfengewicht, resp. die *Capillaritätsconstante*, nimmt ab mit wachsender Krümmung der Bildungsfläche des Tropfens; die Abnahme erfolgt aber erst von einem bestimmten, für verschiedene Flüssigkeiten verschiedenen Grade der Krümmung an; für dieselben ist die Abnahme der Tropfengewichte nicht proportional der Zunahme der Krümmung, sondern sie scheint um so gröfser zu sein, je geringer die Capillaritätsconstante der *Flüssigkeit* ist. (Letztere Sätze werden namentlich durch Versuche an *Wasser* und verdünntem *Alkohol* erwiesen.) Nunmehr stellte Er Beobachtungen an, um das Gröfsenverhältnifs zwischen dem oben erwähnten Wandstück des Tropfens und letzterem allein $= T_w/T_t$ zu erfahren und fand Er diesbezüglich die in folgenden (S. 123) Tabellen gegebenen Mittelwerthe dieses Ausdrucks für die obigen *Alkohole* und *Fettsäuren*, sowie *Wasser*, angestellt mit Röhren von äufserem Durchmesser 6,05 mm (A) und 4 mm (B).

Aus der Tabelle ergiebt sich: 1) Das Gröfsenverhältnifs vom Wandstück zum Tropfen wächst mit wachsendem Röhrenradius. 2) Das Wandstück wächst im Verhältnifs zum Tropfen allgemein mit wachsender Concentration der Lösung, d. h. mit abnehmender *Cohäsion* und es nehmen die Differenzen des Quotienten T_w/T_t mit wachsender Concentration ab. 3) Für Körper der gleichen Reihe wächst bei gleicher Concentration das Wandstück im Verhältnifs zum Tropfen mit dem *Molekulargewicht* des gelösten Körpers, d. h. mit Abnahme der Cohäsion der Lösung. Aus der Tabelle wurde ferner die relative Gröfse des Randwinkels (für Wasser gleich eins) mittelst des Productes $\frac{T_w}{T_t} \cdot \frac{h_r}{h_w} \cdot \frac{1}{0,376}$ be-

Mittelwerthe von $\frac{T_w}{T_t}$ für Alkohole.

Gew.-Proc. d. wässerigen Lösung	Methylalkohol Röhre		Aethylalkohol Röhre		Propylalkohol Röhre		Isobutylalkohol Röhre		Isoamylalkohol Röhre	
	A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
0(Wasser)	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235	0,376	0,235
1	—	—	—	—	—	—	—	—	0,505	0,370
2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,578	0,413
4	—	—	—	—	—	—	0,579	0,398	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,622	0,509	—	—
10	—	—	—	—	0,518	0,361	—	—	—	—
20	0,487	0,296	0,519	0,349	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	0,563	0,404	—	—	—	—
40	0,514	0,369	0,565	0,426	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	0,563	0,485	—	—	—	—
60	0,557	0,393	0,579	0,413	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	0,568	0,401	0,615	0,373	—	—	—	—	—	—

Mittelwerthe von $\frac{T_w}{T_t}$ für Säuren.

Gew.-Proc. der wässerigen Lösung	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure
	Röhre *A*				
0	0,376	0,376	0,376	0,376	0,376
10	0,421	0,481	0,521	0,593	0,593
30	0,490	0,549	0,564	0,628	—
50	0,492	0,575	0,618	0,600	—
70	—	0,577	—	—	—
100	0,588	0,634	—	—	—

rechnet, in welchem letzteren h_r die Steighöhe für die betreffende Flüssigkeit und h_w diejenige für Wasser ist. Es zeigte sich dadurch, dafs 1) das Volum des Wandstücks und der spitze Randwinkel (90 — ϑ), den die an das letzte Theilchen der krummen Oberfläche des Wandstücks gelegten Tangentialebenen mit der horizontalen Röhrenwand bilden, desgleichen der Randwinkel ϑ in *capillaren* Röhren mit wachsender Concentration der *Lösung* abnehmen. 2) Nimmt für Körper einer *homologen* Reihe bei gleicher Concentration das Volum des Wandstücks und der spitze Randwinkel Q des *Tropfenmeniscus*, wie ferner der Meniscus in capillaren Röhren ab mit wachsendem *Molekulargewicht* des gelösten Körpers. Endlich führte Er aus, dafs der Satz von Laplace, wonach die Steighöhen von Flüssigkeiten ihren Dichten proportional seien, nicht direct Gültigkeit habe, sondern dafs man sagen müsse: Die *Steighöhen* verhalten sich wie die *Dichten*, multiplicirt mit dem Verhältnifs des Cosinus der *Randwinkel* [welcher endlich ist[1]]; resp. die *specifische Cohäsion* a^2 wächst proportional der Dichte, oder die *Cohäsion* α proportional dem Quadrate derselben. Demzufolge ist

$$\frac{h}{h_1} = \frac{s \cos \vartheta}{s_1 \cos \vartheta}; \quad \frac{a^2}{a_1^2} = \frac{s}{s_1}; \quad \frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{s^2}{s_1^2}.$$

Aufserdem ist zu beachten, dafs überall da, wo bisher die Zeichen a^2 und α gebraucht wurden, die Gröfsen $a^2 \cos \vartheta$ und $\alpha \cos \vartheta$ zu setzen sind, welche nunmehr die specifische Cohäsion resp. die Cohäsion[2]) ausdrücken. Die wirklichen Cohäsionsgröfsen a^2 und α sind bisher noch nicht berechnet.

In einer Abhandlung über die Gesetzmäfsigkeiten für die *Ausdehnung der Flüssigkeiten* ging P. de Heen[3]) aus von den durch Ihn[4]) aufgestellten Regeln, wonach 1) für physikalisch und chemisch beständige Flüssigkeiten den gleichen Temperaturerhöhungen auch gleiche Ausdehnungsarbeiten zukommen; sowie

---

[1]) JB. f. 1885, 81 f.; vgl. auch Quincke, JB. f. 1877, 81 f. — [2]) Quincke, JB. f. 1877, 85 f.; Schiff, JB. f. 1884, 101. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 545. — [4]) Dieser JB.: Thermochemie, aus Belg. Acad. Bull. [3] 11, 165.

2) die *Moleküle* sich umgekehrt der $n$ten Potenz der Entfernung anziehen. Ueber die Richtigkeit der ersteren Regel müſste die specifische Wärme der Flüssigkeiten entscheiden, welche hiernach constant und unabhängig von der Temperatur sein müſste[1]). Beide Regeln sind auf einander angewiesen und es darf daher die Gröſse n, falls die Regel 1) richtig ist, keinen veränderlichen Werth besitzen, weder bei gleichen noch auch bei verschiedenen Substanzen. Wurden nun aber die Werthe der Ausdehnungscoefficienten $\frac{dV}{dt} = \alpha V^{\frac{n}{3}}$ der früher[2]) gegebenen Formel berechnet, so zeigte es sich, daſs n einen im Allgemeinen zu groſsen Werth repräsentirte, wenn verschiedene Flüssigkeiten zum Vergleich kamen, indeſs einen mit der Rechnung ziemlich übereinstimmenden, wenn die gleiche Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen untersucht wurde. Dies geschah für *Amylwasserstoff*, *Schwefelsäure-Aethyläther* und *Chloroform*; wobei sich ergab, daſs die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von dV/dt sehr gering waren, wie folgende Tabelle lehrt[3]):

Substanz	$m = \frac{n}{3}$	t	V unter m	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{dV}{dt}$ berechnet
Amylwasserstoff .	3,681	0	22 m: 1,00000	0,001468	"
		40	1,06487	0,001833	0,001852
		60	1,10487	0,002121	0,002120
		80	1,15012	0,002479	0,002456
		100	1,20417	0,002908	0,002908

[1]) Vgl. dagegen Hirn, JB. f. 1867, 55. — [2]) JB. f. 1882, 65 f., wo Z. 3 v. u. zu lesen ist, statt = das Zeichen + und Z. 2 v. u. statt $V^{\frac{n}{3}}$ die Potenz V^{3}. — [3]) Vgl. auch für die Volumänderung von Flüssigkeiten Jouk, JB. f. 1884, 64.

Substanz	$m = \frac{n}{3}$	t	V unter m	$\frac{dV}{dt}$ beobachtet	$\frac{dV}{dt}$ berechnet
Schwefelsäure-Aethyläther . .	3,300	0	9 m: 1,00000	0,001520	"
		40	1,06505	0,001805	0,001871
		60	1,10475	0,002141	0,002111
		80	1,15035	0,002431	0,002412
		100	1,20250	0,002794	0,002794
Chloroform . . .	2,850	0	15,5 m: 1,00000	0,001190	"
		40	1,02465	0,001277	0,001275
		60	1,05115	0,001376	0,001372
		80	1,07980	0,001485	0,001480
		100	1,11065	0,001605	0,001605

G. P. Grimaldi[1]) hat die Abhängigkeit der *Wärmeausdehnung* von *Flüssigkeiten* vom Druck zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, und zwar zunächst am *Aethyläther* zwischen den Temperaturen 0 bis 105°, sowie den Drucken bis circa 30 atm. Der dazu dienende *Apparat* ist in der unten bezeichneten Quelle eingehend beschrieben. Aus den hiermit gewonnenen Resultaten sind durch Interpolation die Volumänderungen berechnet, welche einer Temperaturänderung um 10 Grade bei den Drucken 1, 9, 17 und 25 m Quecksilber entsprechen; die hieraus wiederum berechneten mittleren Ausdehnungscoefficienten sind in folgender Tabelle niedergelegt:

---

1) Ann. Phys., Beibl. 10, 473; vgl. JB. f. 1885, 129 f.

Aethyläther.

Temperatur	Mittlere Ausdehnungscoefficienten bei einem Druck von			
	1 m	9 m	17 m	25 m
10°	0,001575	0,001538	0,001500	0,001475
20	0,001580	0,001552	0,001528	0,001505
30	0,001617	0,001592	0,001566	0,001537
40	—	0,001626	0,001601	0,001575
50	—	0,001683	0,001657	0,001630
60	—	0,001746	0,001718	0,001684
70	—	0,001812	0,001779	0,001744
80	—	0,001879	0,001842	0,001804
90	—	0,001951	0,001911	0,001874
100	—	0,002025	0,001983	0,001942

Hieraus schlofs Er vor Allem, dafs der *Ausdehnungs*- resp. der *Compressibilitätscoefficient* bei Aether unabhängig vom Druck, mithin die Compression unter verschiedenen Drucken proportional der Temperatur sei. Diese Unabhängigkeit des Einflusses der Temperaturänderungen auf die Aenderungen durch Druck wurde schon früher[1]) constatirt. Die Abhängigkeit des Compressibilitätscoefficienten β von der Temperatur ist durch die folgenden Zahlen gegeben:

Temperatur	Compressibilitäts-coefficient β	Temperatur	Compressibilitäts-coefficient β
0°	0,000207	50°	0,000356
10	232	60	407
20	258	70	462
30	286	80	517
40	316	90	574
		100	632

[1]) Jamin, Amaury und Descamps, JB. f. 1868, 9 f.

Diese Zahlen stimmen mit den von Avenarius[1]) gegebenen ziemlich überein; aus der Unabhängigkeit des Compressibilitätscoefficienten vom Druck folgt ferner, dafs der *Aethyläther* bei hohen Drucken ein Dichtemaximum hat und zwar bei Temperaturen, welche sich mit dem Drucke ändern. — Er fand endlich allgemein, dafs die von Avenarius[1]) für die *Ausdehnung* der Körper unter kritischem Drucke abgeleitete Formel: $v = a + b \log (t_0 - t)$, in welcher v das Volum, t die Temperatur, t_0 die kritische Temperatur und a wie b Constanten bedeuten, mit gleicher Annäherung auch bei anderen Drucken gilt, sobald man nämlich bei den verschiedenen Drucken auch verschiedene numerische Werthe annimmt. Andere in Betracht kommende Gleichungen, wie die von van der Waals[2]): $(p + a/v^2).(v - b) = RT$, in welcher a/v^2 der Ausdruck der Cohäsion, T die absolute Temperatur, a, b und R Constanten sind; sowie von Mendelejeff[3]): $V_t = V_0/(1 - kt)$, worin k = dem „Modulus der Ausdehnung" ist, sind gar nicht, resp. nur bedingungsweise (für niedere Temperaturen und niedere Drucke) zulässig.

A. Bartoli und E. Stracciati[4]) machten kritische Bemerkungen über die Formel von Mendelejeff[5]) bezüglich der Ausdehnung von *Flüssigkeiten* sowie über die Angaben von Thorpe und Rücker[6]), betreffend die Beziehungen zwischen der *kritischen Temperatur* und der *Wärmeausdehnung.* Sie fanden, dafs die Mendeljeff'sche Formel, sowie die Angabe des Letzteren völlig ungenau bei Temperaturen seien, die oberhalb des Siedepunktes der Körper liegen. Da, wo die Mendelejeff'sche Formel $V = \frac{1}{1 - kt}$ anwendbar ist, ist der Modulus der Ausdehnung x der Formel $V_T = \frac{1}{1 - xT}$ (T = der absoluten Temperatur) für die verschiedenen Flüssigkeiten der absoluten *kritischen Temperatur* umgekehrt proportional.

E. H. Amagat[7]) construirte zur Erwirkung einer starken *Compressibilität* von *Flüssigkeiten*[8]) einen *Apparat* (*Druckpumpe*),

---

[1]) In der JB. f. 1878, 69 besprochenen Abhandlung. — [2]) JB. f. 1880, 61 f. — [3]) JB. f. 1884, 98 f. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — [5]) JB. f. 1884, 98 f. — [6]) Daselbst, 199. — [7]) Compt. rend. 103, 429. — [8]) JB. f. 1877, 70.

der im Original näher beschrieben ist und mittelst welchem Er im Stande war, einen Druck bis über 3000 atm. im Piëzometer auszuführen. Die Versuche betrafen zunächst nur *Wasser* und *Aethyläther*; Er fand folgende Daten:

Wasser von 17,6°		Aethyläther bei 17,4°	
Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts-coefficient	Druck in atm. zwischen	Compressibilitäts-coefficient
1 und 262	0,0000429	1 und 154	0,000156
262 „ 805	0,0000379	154 „ 487	0,000107
805 „ 1334	0,0000332	487 „ 870	0,000083
1334 „ 1784	0,0000302	870 „ 1243	0,000063
1784 „ 2202	0,0000276	1243 „ 1623	0,000051
2202 „ 2590	0,0000257	1623 „ 2002	0,000045
2590 „ 2981	0,0000238	„ „ „	„

Bei 3000 atm. reducirte sich das Volum des Wassers auf $^1/_{10}$ und sein Compressibilitätscoefficient sinkt bis etwa zur Hälfte. Obschon dies in der Tabelle nicht angegeben ist, so wurde doch der Aether nicht minder wie das Wasser bis auf 3000 atm. comprimirt.

Aus einer gröfseren Abhandlung von M. C. Röntgen und J. Schneider[1]) über *Compressibilität* und *Oberflächenspannung von Flüssigkeiten* ist Folgendes hervorzuheben: Als wirkliche Compressibilität bezeichneten Sie den Werth $-^1/v \,.\, \Delta v / \Delta p$, in welchem v das Volum und Δv die bei constanter Temperatur durch die Druckänderung Δp erzeugte Volumänderung der Flüssigkeit bedeutet; es wurde indefs der Schwierigkeit der Methode halber diese Compressibilität nicht bestimmt, sondern vielmehr die scheinbare, d. h. relative Werthe derselben. Sei nämlich γ_1 die Compressibilität des Materials, aus welchem das Piëzometer gefertigt ist, γ_2 diejenige des Wassers und γ_3 die

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 165 bis 213.

einer Lösung, sämmtliche Gröfsen bei der Temperatur von 18° gemessen, so kann der Werth $c = \frac{\gamma_3 - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$ bestimmt werden, welcher das relative Verhältnifs darstellt. Die hierfür dienende Methode, welche im Original ausführlich beschrieben wurde, kann hier nicht erörtert werden, ebensowenig die Berechnung des obigen Verhältnisses, und sollen nur die Resultate kurz erwähnt werden, welche für folgende Körper sich ergaben: *Salpetersäure*, *Bromwasserstoffsäure*, *Chlorwasserstoffsäure*, *Wasser*, *Schwefelsäure*, *Jodammonium*; *salpetersaures Ammon*, *Bromammonium*, *Chlorammonium*, *Ammoniumhydroxyd*, *schwefelsaures Ammon*; *Jodlithium*, *salpetersaures Lithium*, *Bromlithium*, *Chlorlithium*, *Lithiumhydroxyd*, *schwefelsaures Lithium*; *Jodkalium*, *salpetersaures Kalium*, *Bromkalium*, *Chlorkalium*, *Kaliumhydroxyd*, *schwefelsaures Kalium*, *schwefligsaures Kalium*; *Jodnatrium*, *salpetersaures Natrium*, *Bromnatrium*, *Chlornatrium*, *Natriumhydroxyd*, *schwefelsaures* und *kohlensaures Natrium*. Folgende Tabelle giebt die Werthe von $c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1)$; wobei noch zu bemerken ist, dafs die 1500- resp. 700-moleküligen Lösungen die Anzahl der in 1 g Wasser gelösten Moleküle (n) Substanz nach der Formel $n = \frac{1000000}{m} \cdot \frac{p}{100 - p}$ angeben, in welcher letzteren m das Molekulargewicht und p den Procentgehalt der (käuflich bezogenen) Lösung bedeutet.

Tabelle der relativen scheinbaren Compressibilität.

a) Der 1500-moleküligen Lösungen.

	H	NH_4	Li	K	Na
J	—	0,910	0,888	0,869	0,863
NO_3	0,958	0,918	0,870	0,863	0,853
Br	0,960	0,900	0,869	0,862	0,851
Cl	0,949	0,901	0,858	0,848	0,837
OH	1,000	0,972	0,793	0,777	0,770
SO_4	0,920	0,741	0,655	—	—
CO_2	—	—	—	0,638	0,631

b) Der 700-moleküligen Lösungen.

	H	NH_4	Li	K	Na
J	—	0,954	0,940	0,932	0,924
NO_3	0,981	0,954	0,934	0,930	0,922
Br	0,981	0,953	0,934	0,930	0,923
Cl	0,974	0,945	0,928	0,919	0,917
OH	1,000	0,992	0,895	0,884	0,881
SO_4	0,970	0,853	0,813	0,804	0,803
CO_2	—	—	—	0,798	0,797

Aus diesen Werthen geht hervor, dafs die *Compressibilität* von *Lösungen* in naher Beziehung steht zu der Zusammensetzung der gelösten Substanz. Ersetzt man das Säureradical der untersuchten *Salze* durch ein anderes, so wird dadurch die Compressibilität in einem Betrage geändert, der nur wenig von der Natur des basischen Radicals abhängt. Danach scheint es, als ob die einzelnen (positiven oder negativen) Bestandtheile des gelösten Körpers und nicht die Verbindung selbst, in welcher diese vorkommen, den hauptsächlichsten Einflufs auf die Compressibilität der Lösung haben. In der That läfst sich, conform dieser Anschauung, ungefähr die Compressibilität berechnen, wenn der specifische Einflufs des betreffenden (negativen oder positiven) Bestandtheils der Substanz bekannt ist. Indefs ist die Compressibilität einer Salzlösung etwas kleiner, als das arithmetische Mittel aus den Compressibilitäten der gleich concentrirten Lösungen von Säure und Base. Ausnahmen von dieser Regel sind indefs genugsam zu verzeichnen. — Bezüglich der *Oberflächenspannung* (der Capillarconstante α) wurde das derselben proportionale Product aus Steighöhe und Dichte $= h.d$ untersucht und sind die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle mit den relativen und zwar molekularen Compressibilitäten zusammengestellt, welche letztere in oben angedeuteter Weise berechnet wurden:

Tabelle der relativen molekularen Compressibilität und der Oberflächenspannung.

Gelöste Substanz	700 Mol. in Lösung		1500 Mol. in Lösung	
	relative mol. Compr.	Product $h.d$	relative mol. Compr.	Product $h.d$
HNO_3	0,990	110,60	0,980	109,75
HBr	0,986	110,88	0,972	110,40
HCl	0,976	111,12	0,954	110,88
HOH	1,000	111,45	1,000	111,45
H_2SO_4	0,984	111,55	0,942	112,49
NH_4J	0,979	112,25	0,960	113,14
NH_4NO_3	0,976	112,60	0,953	113,86
NH_4Br	0,973	112,89	0,951	114,33
NH_4Cl	0,961	113,06	0,933	114,48
NH_4OH	1,010	108,66	1,009	106,81
$(NH_4)_2SO_4$	0,887	113,99	0,808	116,91
LiJ	0,955	112,27	0,918	113,23
$LiNO_3$	0,945	112,81	0,893	114,22
$LiBr$	0,943	112,89	0,887	114,43
$LiCl$	0,933	113,20	0,868	115,01
$LiOH$	0,888	113,27	0,782	115,21
Li_2SO_4	0,827	114,23	0,682	117,61
KJ	0,954	112,46	0,913	113,58
KNO_3	0,948	112,61	0,901	113,92
KBr	0,947	112,78	0,894	114,68
KCl	0,931	113,18	0,872	114,79
KOH	0,884	113,45	0,779	115,54
K_2SO_4	(0,828)	(114,09)	—	—
K_2CO_3	0,813	115,44	0,669	118,23
NaJ	0,939	112,55	0,892	113,84
$NaNO_3$	0,934	112,88	0,878	114,25
$NaBr$	0,932	113,01	0,870	114,73
$NaCl$	0,922	113,20	0,849	115,05
$NaOH$	0,875	113,41	0,761	115,87
Na_2SO_4	0,817	114,14	—	—
Na_2CO_3	0,801	115,55	0,644	117,54

Aus der Tabelle wird eine Beziehung zwischen molekularer *Compressibilität* und *Oberflächenspannung* in dem Sinne erkannt, dafs innerhalb jeder Gruppe der Flüssigkeit mit der kleineren molekularen Compressibilität die gröfsere Oberflächenspannung zukommt. Ausnahmen bilden namentlich das Wasser und die Lösung von Natriumcarbonat; dagegen bestätigen besonders die Schwefelsäure-Lösungen die Regel.

G. van der Mensbrugghe[1]) hat in Fortsetzung Seiner früheren[2]) Untersuchungen nunmehr eingehend über die Unbeständigkeit des *Gleichgewichts* der Oberfläche von *Flüssigkeiten* gearbeitet, worin Er zum Schlusse kam, dafs eine freie flüssige Masse, die an der Oberfläche sich auswickelt, als ein Aggregat von *Molekülen* zu betrachten ist, welche schwingende Bewegungen ausführen und deren mittlere Entfernungen sich von der Oberfläche aus vermindern bis zu einer Tiefe, gleich dem Radius der Wirkungssphäre der molekularen *Anziehung*. Diese Anschauung ist in voller Uebereinstimmung mit derjenigen von Clausius über die Natur der Flüssigkeiten. — In einer zweiten Abhandlung[3]) über den gleichen Gegenstand zog Er aus der vorstehenden Definition des Zustandes der Oberfläche einer Flüssigkeit verschiedene Folgerungen, z. B. die der *Oberflächenspannung* als einer reellen Kraft, worauf indefs an diesem Orte nicht näher eingegangen werden kann.

W. F. Magie[4]) hat Seine[5]) Untersuchungen über die *Oberflächenspannungen* von *Flüssigkeiten* fortgesetzt resp. ergänzt.

A. W. Reinold und A. W. Rücker[6]) brachten einen Aufsatz über die „Beziehungen zwischen Dicke und *Oberflächentension* flüssiger Häutchen“, in welchem auch der Radius der *molekularen Anziehung* besprochen wurde, worauf indefs hier nicht näher eingegangen werden kann.

Eine Arbeit von K. Fuchs[7]) über den *Randwinkel* einander berührender *Flüssigkeiten* gehört fast ausschliefslich in das Gebiet

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 341 bis 355. — [2]) JB. f. 1885, 106. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] **12**, 623 bis 643. — [4]) Sill. Am. J. [3] **31**, 189. — [5]) JB. f. 1885, 84; wo der Name Maggie zu corrigiren ist in Magie. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 441. — [7]) Ann. Phys. [2] **29**, 140.

der theoretischen Mechanik. Er vertrat darin die Ansicht, dafs die *Moleküle* im Inneren einer Flüssigkeit sämmtlich gesättigt (gebunden?), während die an der Oberflächenhaut liegenden ausnahmslos ungesättigt (nicht völlig gebunden?) seien, indem derjenige Theil der Attractionssphäre, der über die Oberfläche hinausragt, keine Flüssigkeitsmoleküle enthält. Wenn also die Oberfläche einer Flüssigkeit vergröfsert wird, so werden Binnenmoleküle in Grenzhautmoleküle, d. h. gesättigte in ungesättigte, verwandelt.

Aus einer Abhandlung von D. Mendelejeff[1]) über die nach den Veränderungen des *specifischen Gewichts* beurtheilte chemische Verbindung (Association) der *Schwefelsäure* mit Wasser, die im Auszuge kaum wiederzugeben ist, sei Folgendes hervorgehoben. Eine neue, in Gemeinschaft mit W. Pawlow und Tischtschenko ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts bei 0° (verglichen mit Wasser von 4°) im luftleeren Raume ergab das in der untenstehenden Tabelle enthaltene Resultat, in welcher Tabelle s das specifische Gewicht und m die Anzahl der mit H_2SO_4 verbundenen Wassermoleküle vorstellt.

m	s	m	s	m	s
$m = 400$	$s = 1{,}0099$	$m = 12{,}5$	$s = 1{,}2345$	$m = 1$	$s = 1{,}7943$
200	1,0192	10	1,2760	0,5	1,8435
100	1,0372	5	1,4314	0	1,8528
50	1,0716	2,5	1,6102	— 0,2	1.9075
25	1,1336	2	1,6655	— 0,4	1,9793

Die Veränderung des specifischen Gewichts s mit der Temperatur wurde nach früheren Beobachtungen wesentlich von Kremers und Marignac[2]) bestimmt und dafür der Ausdehnungsmodulus k, entsprechend der Gleichung $s = s_0 (1 - kt)$ in Rechnung gebracht. Innerhalb enger Grenzen jedoch (20°) mufste die Bedeutung von k nach der Formel $k = ds/(s_0\, dt)$ berechnet werden, da beim Wasser k mit der Temperatur stark zunimmt, bei

[1]) Ber. 1886, 379 bis 389. — [2]) JB. f. 1870, 105.

der concentrirten Schwefelsäure dagegen abnimmt. Das Resultat enthält die folgende Tabelle, in welcher k mit -10000 multiplicirt ist.

$m H_2O$	$-10000\,k$ bei t^0				
	$t = 10^0$	30^0	50^0	70^0	90^0
Wasser	0,85	3,0	4,5	5,8	6,6
$m = 100$	2,25	3,8	4,7	5,7	6,3
25	4,76	5,0	5,3	5,6	6,0
12,5	5,7	5,7	5,6	5,6	5,7
6	5,6	5,6	5,4	5,3	5,2
2	5,8	5,6	5,4	5,3	5,2
1	6,2	6,0	5,8	5,7	5,5
0	5,61	5,3	—	—	—

Aus diesen Thatsachen eine einfache Formel für die Beziehungen des specifischen Gewichts der Schwefelsäure zu ihrem molekularen Wassergehalt abzuleiten, ist man nicht im Stande, und zwar nach Mendelejeff deshalb nicht, weil bei der Bildung ihrer Lösungen nicht nur einfache *Molekülverbindungen* entstehen, sondern, etwa durch gleichzeitige Zersetzung, zugleich andere Schwefelverbindungen als die Schwefelsäure, oder auch eine *Dissociation* stattfindet, welche (wie bei der Salmiaklösung) erst später wieder ausgeglichen wird. Ein derartig verwickelter Procefs läfst natürlich eine algebraische Verallgemeinerung nicht zu, namentlich aber dann nicht, wenn es sich ergiebt, dafs die entstehenden atomistischen oder Molekülverbindungen (letztere von Wasser und Schwefelsäure) eine abweichende Volumgröfse zeigen. Nach der im Original gegebenen Zeichnung (eine Löslichkeitscurve darstellend) sowie auch der obigen Tabelle treten nun bei der Bestimmung des *Ausdehnungsmodulus* k drei besondere Zusammensetzungen hervor, und zwar 1) die etwa 30procentige Lösung, für welche k bei allen Temperaturen constant ist; 2) die

etwa 85procentige Lösung, bei welcher k das Maximum erreicht; und 3) die Lösung mit 100 Proc., die das Maximum giebt. Die erstere Lösung entspricht der Zusammensetzung $2\,H_2SO_4 . 25\,H_2O$ ($m =$ 12,5), die zweite dem *Dihydrat* $H_2SO_4 . H_2O$; die dritte dem *Monohydrat* H_2SO_4. Dem Körper $H_2SO_4 . H_2O$ kommt nach Kohlrausch[1]) zudem ein relatives, dem einfachen Hydrat H_2SO_4 ein absolutes Minimum des *elektrischen Leitungsvermögens* zu. Ferner ergab sich, dafs, wenn p die Gewichtsprocente, s das specifische Gewicht der Lösung und s_0 dasjenige von Wasser bezeichnet, der Ausdruck $p/(s - s_0)$ nicht (wie bei Salzen gewöhnlich der Fall ist) mit der Veränderung von p eine regelmäfsige Veränderung erleidet; jedoch lassen sich bei der graphischen Darstellung dieses Abhängigkeitsverhältnisses besondere Eigenthümlichkeiten vermerken. Diese bestehen darin, dafs die Verbindungen der Formel $H_2SO_4 . 100\,H_2O$ $[p/(s - s_0) = 138,4]$, $H_2SO_4 . H_2O$ $[p/(s - s_0) = 106,35]$ und H_2SO_4 $[p/(s - s_0) = 117,25]$ durch besondere Curvenpunkte scharf hervortreten. Aehnlich ist es mit den Werthen des Differentialquotienten ds/dp, nach welchen wieder die Verbindungen $H_2SO_4 . 100\,H_2O$ ($ds/dp = 0,0072$) und H_2SO_4 ($ds/dp > 0,0140$), sodann aber das *Trihydrat* $H_2SO_4 . 2\,H_2O$ ($ds/dp = 0,0120$) durch Curvenunterbrechungen sich bemerkbar machten. Endlich untersuchte Er die *Contraction* der Schwefelsäure-Lösungen, welche früher von Ure (1822), Bineau[2]) und Anderen geprüft worden war. Bezeichnet man mit q die Contraction für 100 Thle. Säure ($q = \frac{p}{s_1} + \frac{100 - p}{s_0} - \frac{100}{s}$, in welcher Gleichung s das specifische Gewicht einer Lösung bedeutet, die p Procente H_2SO_4 vom specifischen Gewicht s, und $100 - p$ Procente Wasser vom specifischen Gewicht s_0 enthält) und mit C die Contraction auf 100 Vol. ($C = q\,s$) der entsprechenden Lösung, so erhält man die Werthe der letzteren (für 0°), wie in folgender Tabelle niedergelegt.

---

[1]) JB. f. 1876, 116. — [2]) JB. f. 1847 und 1848, 371.

$C =$	8,80	9,83	10,24	10,50	10,44	9,97
$m =$	5	$3^1/_2$	$2^1/_2$	2	$1^3/_7$	$1^1/_9$
$p =$	52,13	62,02	68,53	73,13	79,22	83,05
$s =$	1,4314	1,5370	1,6102	1,6655	1,7382	1,7802

Bei 100° erhält man für gleiche Werthe von m und p ($s_0 =$ 0,95854, $s_1 =$ 1,7557) folgende von C:

$C =$ 7,89 9,00 9,53 9,80 9,60 8,99

Hieraus ist zu ersehen, dafs die gröfste Contraction dem Trihydrat $H_2SO_4 . 2H_2O$ entspricht; die Lage dieses Punktes verändert sich zwischen 0 und 400° nicht, obwohl die absolute Gröfse von C allerdings eine erhebliche Aenderung (z. B. von 0 bis 100°) erfährt. — Obschon obigen Untersuchungen zufolge bei der *Schwefelsäure* wesentlich die *Hydrate* H_2SO_4, $H_2SO_4 . H_2O$, $H_2SO_4 . 2H_2O$, $2H_2SO_4 . 25H_2O$ und endlich $H_2SO_4 . 100H_2O$ zu Tage treten, so liegt nach Mendelejeff doch kein Grund vor, in anderen als den dieser Zusammensetzung entsprechenden Lösungen der Schwefelsäure lediglich Moleküle dieser Art anzunehmen; vielmehr ist wahrscheinlich in jeglicher Lösung eine Association verschiedener Moleküle vorhanden, zumal es eine bekannte Thatsache ist, dafs aus dem Hydrat H_2SO_4 sich das Anhydrid SO_3 ausscheiden kann.

In einer Fortsetzung der obigen Untersuchungen hat D. Mendelejeff[1]) auch die *Wärmetönung* als Kennzeichen der Verbindung der *Schwefelsäure* mit Wasser näher untersucht, indem Er sich hauptsächlich dabei der Daten von Thomsen[2]) bediente. Er fand, dafs, wenn man die Zusammensetzung der Lösung durch $H_2SO_4 . mH_2O$ bezeichnet und durch R die entsprechende Wärmetönung bei Verdoppelung der Wassermenge, man erhält:

---

[1]) Ber. 1886, 400. — [2]) JB. f. 1870, 127 f.

m =	1	3	5	7	9	19	39
R_1 =	6379	4738	3690	3127	2690	1304	389 cal.
m =	59	79	99	119	199	399	799
R_1 =	236	193	174	202	207	248	328 cal.

In dieser Reihe betrifft das Minimum der Wärmetönung eine Säure der ungefähren Formel $H_2SO_4 . 100 H_2O$, während das Maximum in der Formel $H_2SO_4 . H_2O$ sich äufsert. — Was ferner den Zusammenhang der Wärmetönung mit der *Contraction* betraf, so fand Er, dafs erstere sich in analoger Weise wie letztere mit der Zusammensetzung der Lösung ändert. Dies zeigt folgende Tabelle, in welcher m gleich der Anzahl der zum Monohydrat H_2SO_4 hinzutretenden Moleküle Wasser; M das entsprechende Molekulargewicht; p den Procentgehalt an H_2SO_4; R die Anzahl der M (in Gewichtstheilen) entsprechenden Calorien, mithin R/M diejenige Anzahl der Calorien, welche auf 1 Thl. der Lösung kommen; Q die auf 100 Vol. Lösung gehende Anzahl Calorien; s das specifische Gewicht (im leeren Raum) bei 18°, bezogen auf Wasser von 4°; V das specifische Volum = M/δ; r die Contraction auf M Theile; $r.100/M$ die Contraction auf 100 Thle. Lösung; C die Contraction auf 100 Vol. Lösung; c die Wärmecapacität der Lösung bei 16 bis 20° nach Marignac[1]); endlich T die Zunahme der Temperatur bei der Bildung der Lösung $H_2SO_4 . m H_2O$ bedeuten. Aus dieser Tabelle sind zwei, im Original abgebildete Curven entworfen, welche sowohl den Verlauf der Calorien Q als auch denjenigen der Contraction C zeigen:

[1]) JB. f. 1870, 105.

n	M	p Proc.	R	$\frac{R}{M}$	Q	s	V	r	$\frac{r.100}{M}$	C	c	$T = \frac{R}{cM}$ Grad
Wasser	18	0	—	0	0	0,9986	18,02	—	0	0	1,000	0
400	7298	1,34	17 314	2,37	239	1,0083	7238	25,1	0,34	0,35	0,988	2,4
200	3698	2,65	17 066	4,61	469	1,0166	3638	20,5	0,55	0,56	0,975	4,7
100	1898	5,16	16 859	8,88	918	1,0331	1837	18,6	0,98	1,01	0,954	9,3
49	980	10,00	16 684	17,02	1 816	1,0665	918,9	17,7	1,81	1,93	0,914	18,6
31	656	14,94	16 502	25,16	2 772	1,1020	595,28	16,79	2,56	2,82	0,876	28,7
19	440	22,27	16 256	36,95	4 276	1,1572	380,23	15,66	3,57	4,15	0,821	45,0
15	368	26,63	15 867	43,12	5 138	1,1916	308,83	14,96	4,07	4,85	0,792	54,4
9	260	37,69	14 952	57,51	7 387	1,2845	204,41	13,24	5,09	6,54	0,701	82,1
7	224	43,75	14 257	63,65	8 522	1,3389	167,26	12,34	5,51	7,37	0,646	98,5
5	188	52,13	13 108	69,73	9 879	1,4169	132,69	10,86	5,78	8,19	0,576	121
3	152	64,48	11 137	73,27	11 334	1,5469	98,262	9,245	6,09	9,41	0,500	146
2	138	73,14	9 418	70,28	11 584	1,6481	81,306	8,177	6,10	10,06	0,470	149
1	116	84,48	6 379	54,99	9 757	1,7742	65,383	6,076	5,24	9,29	0,432	127
H_2SO_4	98	100	—	0	0	1,8340	53,435	—	0	0	0,331	0

Die Werthe von T sind, weil sie sich auf Temperaturen von 16 bis 20° beziehen, gröfser als in Wirklichkeit, da die specifischen Wärmen der Schwefelsäurelösungen mit der Temperatur zunehmen[1]). Das Maximum für Q und C entspricht dem *Schwefelsäuretrihydrat*, $H_2SO_4 . 2H_2O$; woraus indefs füglich nicht gefolgert werden kann, dafs in sämmtlichen Lösungen von Schwefelsäure nur oder doch wesentlich das Trihydrat vorhanden wäre.

Ch. Blarez[2]) hat von Neuem[3]) die Sättigungscapacität der *Phosphorsäure* zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht, behufs Bestimmung der absoluten *Acidität* der *Flüssigkeiten* des *Organismus*. Indem Er als Indicatoren *Phenolphtaleïn*, *Cochenille* oder *Helianthin* verwendete, fand Er mit Baryt, Strontian und Kalkwasser, dafs die Basicität der *Phosphorsäure*

---

[1]) Siehe JB. f. 1870, 88 (Pfaundler) und 105 (Marignac). — [2]) Compt. rend. 103, 264. — [3]) Berthelot und Louguinine, JB. f. 1875, 69.

über drei hinausgehe. Zur Operation schüttelte Er die verdünnte Säure von bestimmtem Gehalt in einer grofsen Flasche mit einem bestimmten Volum nitrirten starken *Kalk*wassers im Ueberschufs, liefs danach die Gesammtmasse in einem grofsen Gefäfs über gebranntem Kalk sich absetzen, gofs hiervon ab, filtrirte sodann unter Abschlufs der Luft und bestimmte den überschüssigen Kalk im ablaufenden Filtrat. Das Mittel der so erhaltenen Daten ergab das Resultat, dafs sich in obiger Art eine (unlösliche) Verbindung bilden kann von annähernd der Formel $P_2O_5(CaO)_{3,6}$, welche stark basische Eigenschaften besitzt und durch Wasser (Auswaschen) in ein weniger basisches Product sich dissociirt von der Formel $P_2O_5(CaO)_{3,3}$. Man kann daher sagen, dafs die absolute Basicität der Phosphorsäure zu bestimmen unmöglich ist, da diese Basicität nichts Absolutes besitzt, indem die Säure den Umständen gemäfs gegen die Basen wirkt. Und da die Phosphorsäure wie die Phosphate einen integrirenden Bestandtheil des Organismus ausmachen, so ist es unmöglich, die absolute Acidität der thierischen Flüssigkeiten zu bestimmen, wenigstens nicht derjenigen des empfangenden Körpers. — Aehnliche Resultate wie mit Kalk wurden auch mit Strontian und Baryt erhalten; das zumeist basische *Baryumsalz* besafs annähernd die Zusammensetzung $P_2O_5(BaO)_{3,45}$; ein anderes $P_2O_5(BaO)_{3,2}$; letzteres entsteht durch Auswaschen des ersteren in obiger Art (bis zur Neutralität der Waschwässer).

Th. Thomsen[1]) versuchte auf Grundlage der Kenntnifs des specifischen *Drehungsvermögens* der entsprechenden Substanzen und in Fortsetzung Seiner früheren[2]) Untersuchungen zu entscheiden, ob die Existenz von *Doppelsalzen* oder *sauren Salzen* in wässerigen *Lösungen* angenommen werden könne, oder ob nicht vielmehr solche Körper beim Auflösen in ihre Componenten, resp. Säure und neutrales Salz zerfallen. Wird nämlich angenommen, dass jene Verbindungen wirklich in wässeriger Lösung bestehen, so darf gefolgert werden, dafs das Drehungsvermögen derselben abweichend sei von der Summe desselben

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 74 bis 91. — [2]) JB. f. 1885, 87.

für die einzelnen Bestandtheile, welche letztere aber sich zeigen würde, wenn die Doppel- und sauren Salze sich beim Auflösen zersetzten. Aus früheren Untersuchungen von Landolt[1]) geht nun bereits hervor, dafs das molekulare Drehungsvermögen $(m)_D$ der sauren weinsauren Salze gleich der Summe desjenigen der Weinsäure und ihrer entsprechenden neutralen Salze war. Die neuen Untersuchungen von Thomsen betrafen nunmehr das neutrale *weinsaure Natrium* und zwar sowohl das krystallisirte $(+ 2H_2O)$ als das wasserfreie (für welches die Daten aus ersterem berechnet wurden), ferner das *saure* Salz und das *weinsaure Kalium-Natrium*, sowie endlich das weinsaure Natrium in Gegenwart von salpetersaurem Natrium. Das neutrale Natriumsalz wurde durch Fällen mit Alkohol aus der Lösung völlig gereinigt. Für dieses giebt die folgende Tabelle die entsprechenden Daten; d bedeutet das specifische Gewicht der Lösung, bezogen auf Wasser von 4°, $C = P.d$ die „Concentration“, d. h. die Anzahl von Grammen in 100 ccm Flüssigkeit, α_D die abgelesene Drehung (für die Röhrenlänge von 200 mm), $(\alpha)_D$ das specifische Drehungsvermögen für das krystallisirte Salz und $(m)_D$ die Molekularrotation $= \frac{(\alpha)_D . m}{100}$, in welcher Gleichung m = dem Molekulargewicht ist.

Weinsaures Natrium, $Na_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$.

Nr.	d	$C=P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
15° 1	1,2395	45,59	22,10°	24,25°	55,77°	—	—
4	1,1135	20,50	10,47	25,54	58,74	—	—
6	1,0550	9,71	5,05	26,01	59,83	—	—
7	1,0170	3,11	1,63	26,19	60,23	—	—

1) JB. f. 1873, 172 f.

Nr.	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m)_D$ berechn.	Differenz
20° 1	1,2375	45,51	22,10°	24,28°	55,84°	55,85°	÷ 0,01°
2	1,2065	38,90	19,18	24,66	56,71	56,76	÷ 0,05
3	1,1400	25,87	13,11	25,34	58,29	58,37	÷ 0,08
4	1,1115	20,46	10,49	25,63	58,95	58,95	0
5	1,0805	14,69	7,59	25,82	59,39	59,52	÷ 0,13
6	1,0535	9,69	5,05	26,06	59,94	59,94	0
7	1,0160	3,11	1,64	26,35	60,60	60,40	+ 0,20
25° 1	1,2355	45,43	22,15	24,38	56,07	—	—
4	1,1095	20,42	10,52	25,76	59,25	—	—
6	1,0520	9,68	5,09	26,28	60,44	—	—
7	1,0150	3,11	1,64	26,31	60,52	—	—

Die berechneten Werthe ergaben sich nach der Gleichung $(m)_D = 60{,}56 \div 0{,}04647\,P \div 0{,}002216\,P^2$, welche wiederum aus den Resultaten der Versuche 1, 4 und 6 bei 20° erhellten. Aus diesen ging im Uebrigen hervor, dafs, entgegen den Anschauungen von Landolt[1]), allerdings die Concentration von bedeutendem Einflufs auf das Drehungsvermögen des Salzes ist; die Temperatur ist es weniger. Für folgende Temperaturen ergaben sich noch folgende Gleichungen zur Berechnung des molekularen Drehungsvermögens: für 15° $(m)_D = 60{,}75 \div 0{,}08314\,P \div 0{,}001418\,P^2$; für 25° $(m)_D = 61{,}35 \div 0{,}08478\,P \div 0{,}001594\,P^2$; für 30° $(m)_D = 60{,}20 \div 0{,}06087\,P \div 0{,}005198\,P^2$. Mit steigender Verdünnung wächst also das molekulare Drehungsvermögen des Salzes. Die Versuche der Bestimmung des Drehungsvermögens vom weinsauren Natrium + Salpeter sollten wesentlich entscheiden, ob man annehmen dürfe, dafs jenes mit seinem Krystallwassergehalt sich in Lösung befinde, zumal besondere Experimente mit Erhitzen zeigten, dafs das Krystallwasser hierdurch nur schwierig zu entfernen war. Es ergab sich, dafs (bei 20°) selbst in Gegenwart des wasserfreien Salpeters angenommen werden müsse, es sei das *weinsaure Natrium* als *Hydrat* in Lösung, da nach der obigen Interpolationsformel $(m)_D$ für 20° die berechnete

1) Vgl. JB. f. 1873, 173.

Wassermenge gleich der angewendeten (aus der Concentration $C = P.d$ hervorgehend) war und somit diejenige des Hydratwassers sich nicht hinzuaddirt hatte. — Die in folgender Tabelle mit *saurem weinsaurem Natrium* niedergelegten Versuche ergaben, dafs beim Auflösen eine Spaltung desselben in Säure und neutrales Salz *nicht vollständig* stattfindet.

Saures weinsaures Natrium, $NaHC_4H_4O_6 . H_2O$.

P	d	$C = P.d$	α_D	$(\alpha)_D$	$(m)_D$	$(m')_D$ mol. Rot. f. P Proc. Weinsäure	$(m'')_D$ mol. Rot. f. P Proc. kryst. Tartrat	$\frac{(m')_D + (m'')_D}{2}$
15° 7,62	1,0400	7,93	3,46°	21,85°	41,52°	20,11°	60,03°	40,07°
6,35	1,0325	6,55	2,82	21,56	40,96	20,41	60,16	40,28
20° 8,89	1,0450	9,28	4,06°	21,84°	41,51°	20,53°	59,97°	40,25°
7,62	1,0390	7,92	3,46	21,88	41,57	20,82	60,08	40,45
6,35	1,0310	6,55	2,86	21,84	41,51	21,13	60,18	40,65
25° 10,16	1,0510	10,68	4,73°	22,12°	42,03°	20,89°	60,33°	40,61°
8,89	1,0435	9,27	4,05	21,85	41,52	21,17	60,47	40,82
7,62	1,0375	7,90	3,49	22,10	41,98	21,45	60,61	41,03
6,35	1,0300	6,54	2,85	21,77	41,37	21,73	60,75	41,24
30° 12,70	1,0630	13,50	6,06°	22,47°	42,69°	20,95°	60,13°	40,54°
10,16	1,0490	10,65	4,73	22,19	42,16	21,50	60,28	40,89
8,89	1,0420	9,26	4,09	22,07	41,94	21,77	60,33	41,05
7,62	1,0360	7,89	3,52	22,29	42,34	22,04	60,36	41,20
6,35	1,0290	6,54	2,86	21,88	41,58	22,32	60,38	41,35

Die berechneten Werthe ergeben sich zwar sämmtlich kleiner als die gefundenen, obschon einige diesen sehr nahe kommen. Sie variiren indefs mit der Concentration und der Temperatur, und da die Abweichungen bei den concentrirtesten Lösungen für gleiche Temperaturen am gröfsten sind, mit steigender Verdünnung aber gegen 0 convergiren, so kann man sagen, dafs das saure weinsaure Natrium erst bei unendlicher Verdünnung vollständig in normales Salz und Säure zerfällt, während bei wachsender Abnahme der Concentration allerdings wachsende

Zersetzung eintritt. Analog verhält sich das *saure äpfelsaure Kalium*, wie die Berechnungen nach den Untersuchungen von Schneider[1]) lehrten. — Auch für das Drehungsvermögen des *weinsauren Kaliums* stellte Er die nöthigen Versuche an und construirte eine entsprechende Tabelle, welche zeigte, dafs zwar wie beim Natriumsalz die *Concentration* der Lösung auf die Rotation bedeutenden Einflufs besitzt, indefs in dem Sinne, dafs dieselbe mit steigender Verdünnung abnimmt. Für die Temperaturen 15°, 20° und 25° ergab sich das molekulare Drehungsvermögen folgenden Gleichungen gemäfs: 15° $(m)_D = 62{,}28 + 0{,}2091\ P \div 0{,}001467\ P^2$; 20° $(m)_D = 62{,}42 + 0{,}2405\ P \div 0{,}002449 P^2$ und 25° $(m)_D = 62{,}97 + 0{,}2149\ P \div 0{,}002240\ P^2$. Gegenüber endlich dem sauren weinsauren Natrium erschien das *weinsaure Kalium-Natrium* als ein selbst in starken Lösungen sehr leicht in seine Componenten zersetzbares Salz, so dafs, wie nachstehende Tabelle lehrt, in der That das Drehungsvermögen des Doppelsalzes als die Hälfte der Summe desselben für das Natrium- + Kaliumsalz erschien.

	p $C_4H_6O_6$	Na_2 $(m)_D$	K_2 $(m)_D$	Mittelwerth	NaK $(m)_D$	Differenz
15°	24,06	55,77°	67,92°	61,84°	61,56°	0,28°
	18,05	57,36	66,88	62,12	61,87	0,25
	12,00	58,74	65,58	62,16	62,13	0,03
	6,00	59,83	64,05	61,94	61,89	0,05
20°	24,00	55,84	67,90	61,87	61,59	0,28
	18,05	57,58	67,15	62,37	61,98	0,39
	12,00	58,95	65,97	62,46	62,52	÷ 0,06
	6,00	59,94	64,40	62,17	61,99	0,18
25°	24,00	56,07	67,80	61,93	61,76	0,17
	18,05	57,78	67,16	62,47	62,05	0,42
	12,00	59,25	66,13	62,69	62,58	0,11
	6,00	60,44	64,74	62,59	61,87	0,72

[1]) JB. f. 1881, 142.

W. Müller-Erzbach[1]) hat in Fortsetzung Seiner[2]) Untersuchungen über die Dissociation wasserhaltiger *Salze* die *Constitution* derselben nach ihrer *Dampfspannung* bei gewöhnlicher Temperatur erörtert. *Chlorcalcium* mit 5 bis 6 Mol. Wasser besitzt bei 16° die relative Spannung 0,12, mit 3 bis 4 Mol. diejenige von 0,08, mit 2 Mol. von 0,012, mit 1 Mol. endlich eine nicht mehr wahrzunehmende Dissociationsspannung. In Folge dessen könnte die Formel des wasserhaltigen Chlorcalciums ausgedrückt werden durch $([(CaCl_2 . H_2O) . H_2O] . 2H_2O) . H_2O . H_2O$. Die Spannung der gesättigten *Lösung* des Salzes betrug 0,34 bei 16°, so dafs dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur dann aufhören mufs zu zerfliefsen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 Proc. beträgt, was selten vorkommen dürfte. Die Verwitterung des krystallisirten Salzes ist nur in einer Atmosphäre von weniger als 12 Proc. Feuchtigkeit möglich. *Chlormagnesium* zeigte (zwischen 12 und 22°) beim Gehalt von 6 Mol. Wasser eine relative Spannung von 0,012 bis 0,016, mit 2 Mol. eine solche von 0,0013, während diejenige der gesättigten Lösung 0,27 betrug. Demgemäfs wäre seine Formel $(MgCl_2 . 4H_2O) . 2H_2O$. *Chlorkobalt* läfst bei 12 bis 14° 4 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,20 verdunsten, wonach die Dissociation eine minimale wird; man hätte demnach hierfür die Formel $(CoCl_2 . 2H_2O) . 4H_2O$. Von *Bromnatrium* entweicht bei der gleichen Temperatur sämmtliches Wasser mit der relativen Spannung 0,26; wonach seine gebräuchliche Formel $NaBr . 2H_2O$ [oder nach Müller-Erzbach $(NaBr)_2 . 4H_2O$] die richtige wäre. *Manganchlorür* verliert bei 16 bis 17° die Hälfte seines Wassers mit der relativen Spannung 0,18; die anderen beiden Moleküle, wie schon von Anderen gefunden, nicht gleichmäfsig, sondern das eine davon bei 121°, das letztere bei 150°. Man hätte also zu formuliren $[(MnCl_2 . H_2O) . H_2O] . 2H_2O$; die gesättigte Salzlösung hat bei 9° die relative Spannung 0,50. *Chlorbaryum* endlich giebt zwischen 12 und 14° das erste Molekül Wasser mit der Spannung 0,005, das zweite mit derjenigen von 0,03 ab; woraus die Formel $(BaCl_2 . H_2O) . H_2O$ sich ergeben würde.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 623; Ber. 1886, 127. — [2]) JB. f. 1885, 213.

Seine gesättigte Lösung zeigte die relative Spannung von 0,89 bei 19°.

Derselbe[1]) hat für andere *Salze* die obigen Untersuchungen ergänzt. *Salpetersaures Calcium*, $Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, verliert die 4 Mol. Wasser gleichmäfsig mit der relativen Dampfspannung 0,06 bis 0,07; weshalb die obige Formel als richtig gesetzt werden kann. Hingegen läfst sich aus demselben durch Hinstellen seiner wässerigen Lösung über Schwefelsäure ein weifses *Salz* der Zusammensetzung $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ abscheiden, von dessen Wassermolekülen eines mit der relativen Spannung 0,10 bis 0,11, die beiden anderen mit einer solchen von 0,04 entweichen. Dieser Körper würde daher dem Ausdruck $[Ca(NO_3)_2 . 2H_2O] . H_2O$ gemäfs zu betrachten sein. *Salpetersaures Strontium*, $Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, verhielt sich dem obigen Calciumsalz völlig analog; seine relative Dampfspannung betrug 0,61 bei 12,4°; hierfür darf also auch die übliche Formel gelten. Dagegen mufs *salpetersaures Zink* dem Schema $[(Zn(NO_3)_2 . 3H_2O) . H_2O] . 2H_2O$ gemäfs constituirt gelten, da es 2 Mol. Wasser zunächst und zwar mit der relativen Dampfspannung 0,18 bei 16,1°, dann das dritte Molekül mit der Spannung 0,025 abspaltete; hiernach wurde diese unmerklich. *Baryumhydroxyd* verliert zunächst 1 Mol. Wasser mit der Tension 0,88 bis 0,92, sodann 5 mit der Spannung 0,18 bis 0,22, das siebente mit 0,10 bis 0,12, wonach noch 1 Mol H_2O beim Oxyd verblieb. Daher würde für dasselbe die Constitutionsformel $([(Ba(OH)_2 . H_2O) . H_2O] . 5H_2O) . H_2O$ aufzustellen sein. *Strontiumhydroxyd* verhält sich anders, da es 1 Mol. Wasser mit der relativen Spannung 0,73 bei 17,6°, sechs mit 0,27 bei 18,5° abgiebt, während das letztere bei der Verbindung verbleibt; wonach seine nähere Constitution durch die Gruppirung $[(Sr(OH)_2 . H_2O) . 6H_2O] . H_2O$ zu formuliren wäre.

Sp. U. Pickering[2]) gelangte in einem Aufsatze über *Krystallisations-* und *Constitutionswasser*, welcher wesentlich nur bekannte Daten enthält, zu folgenden (im Original zu 10 aneinander gereihten) Schlufsbetrachtungen. 1) Die Anschauung, dafs die

[1]) Ber. 1886, 2874. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 411 bis 432.

Sulfate (*schwefelsaures Magnesium*) ein oder zwei Moleküle Constitutionswasser enthalten, findet durch deren Bildungsweise, Zusammensetzung und chemisches Verhalten keine Bestätigung. 2) Ob ein gegebenes *Salz* ein wirkliches neutrales oder basisches Salz ist, hängt von der Natur des in ihm enthaltenen Metalles ab. Diejenigen *Metalle*, welche am leichtesten den Wasserstoff der Säure vertreten (*Alkalimetalle*) haben die geringste Neigung zur Bildung basischer Salze. 3) Die thermochemischen Untersuchungen der *Wärmebindung* oder -entbindung bei der Bildung von niederen oder höheren *Hydraten* oder auch die *specifische Wärme* der letzteren giebt keine bestimmten Anhaltspunkte, zu entscheiden, ob die Wassermoleküle eines Salzes sämmtlich gleichmäfsig gebunden sind oder nicht. 4) Obschon die Experimente erweisen, dafs in den festen Hydraten des *Magnesiumsulfats* das *Volum* des Wassers bei den niederen geringer als in den höheren ist, so ist der Unterschied doch so gering, dafs sich für das Volum eines jeden Hydrats keine bestimmte Zahl angeben läfst; *ein* Molekül Wasser dieses Salzes unterscheidet sich zwar (wie auch aus dem sonstigen Verhalten des Salzes hervorgeht) darin deutlich von den übrigen, aber daraus läfst sich noch nicht bestimmt folgern, dafs dieses Wasser sogenanntes Constitutionswasser vorstelle. 5) Es ist daher kein Grund vorhanden, die Wassermoleküle eines hydratischen Salzes allgemein nicht sämmtlich in gleicher Art an das Salzmolekül gebunden sich zu denken; umgekehrt läfst sich aber auch für eine sogenannte „symmetrische“ Constitution von hydratischen Salzen kein strikter Beweis erbringen.

W. W. J. Nicol[1]) behandelte in drei Aufsätzen, von denen der eine eine Polemik gegen Sp. U. Pickering[2]) enthält, die Frage, ob ein mit Wasser krystallisirendes *Salz* beim Auflösen in diesem sein *Krystallisationswasser* zurückhält oder nicht. Er schlofs aus Thomsen's[3]) Untersuchungen über die

---

1) Chem. News 54, 53, 191; Chem. Soc. J. 49, 690; auch Monit. scientif. [3] 16, 1137; vgl. dessen Arbeiten über Salzlösungen, JB. f. 1883, 89; f. 1884, 112; f. 1885, 91. — 2) Oben S. 146 f. — 3) Siehe dessen „thermochemische Untersuchungen“, besprochen JB. f. 1885, 181 ff.

gleiche Neutralisationswärme löslicher Basen und Säuren mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure mit Recht, dafs in *Lösung* ein *Salzhydrat* nicht bestehen kann, da einige der so geformten Salze mit Wasser, andere ohne dieses krystallisiren. Dafs ein mit Hydratwasser versehenes Salz sich mit Wärmeabsorption, ein wasserfreies gewöhnlich mit Wärmeentbindung sich in Wasser löst, ist für die Frage nicht entscheidend, weil in diesem Procefs eine Aenderung des thermischen Vorgangs stattfindet, beruhend auf dem Uebergang des Wassers vom festen zum flüssigen Zustande. Im Uebrigen ist nicht die geringste Beziehung beobachtet zwischen der Hydratationswärme und der Anzahl der Wassermoleküle in einem Hydrat. — Was ferner die volumchemischen Vorgänge betrifft, so zeigen dieselben gleichfalls an, dafs zwar die verschiedenen Arten von Salzen resp. die mit verschiedenen Säuren gebildeten Salze unter sich verschiedenes Molekularvolum besitzen, nicht aber, dafs analoge Salze mit verschiedenem Hydratwasser bestimmte Verschiedenheiten zeigen. Die Salze des *Kaliums* mit verschiedenen Säuren besitzen gegenüber den gleichen des *Natriums* eine gleiche Differenz des *Molekularvolums* von 10,4, obschon dieselben bekanntlich mit sehr verschiedenen Mengen Hydratwasser krystallisiren. Lediglich das Constitutionswasser übt darauf eine Wirkung aus[1]).

Miss E. M. Farrer und Sp. U. Pickering[2]) haben im Anschlufs an die Arbeit des Letzteren[3]) über *Krystallisationswasser* die Hydratisirung von *Salzen* an einem Beispiel: *Manganchlorür* $Mn\,Cl_2 . 4\,H_2\,O$, näher beleuchtet. Wird dieses Salz auf 100° in trockener Luft erhitzt, so verliert es nur 3 Mol. Wasser und erst bei der Temperatur von 200 bis 230° entweicht das 4. Molekül, das heifst nicht glatt. Denn es fand sich vielmehr, dafs das nunmehr analysirte Salz in der That noch 2,5 Proc. Wasser enthielt und dafs statt des letzten Restes hiervon aus dem Körper Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure sich aus dem Molekül abgespalten hatte, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Manganoxydul. Es gelang in analoger Weise nicht, aus dem Doppelsalz:

---

1) Pickering, S. 146 f. — 2) Chem. News 53, 279. 3) Oben S. 146 f.

Manganchlorür-Chlorammonium, $MnCl_2 . 4 NH_4Cl . 3 H_2O$, welches Sie aus den Componenten bereiteten, das Krystallisationswasser durch Erhitzen zu entfernen; denn selbst bei 100° entwich neben Wasser schon Chlorammonium und nach längerem Erhitzen auf 200° hatte sich das letztere vollständig, nicht aber sämmtliches Wasser verflüchtigt, so dafs etwa 4 Proc. des Salzes oxydirt waren. Bei anderen Salzen, nicht nur Chloriden, sondern Phosphaten, Ferrocyaniden, Nitraten u. s. w. constatirten Sie ein gleiches Verhalten, so dafs das sogenannte Krystallisationswasser allgemein nicht durch einfaches Erwärmen auszutreiben wäre. — Die oben erwähnte Oxydation des Mangans zu Chlorür unter Verlust von Chlor als Salzsäure schreibt Er *nicht direct* einer Wirkung des Krystallisationswassers auf das Chlorür zu, sondern Er meint, dafs das Wasser selbst (obschon nicht Constitutionswasser) ein integrirender (structurmäfsiger?) Bestandtheil des Salzes sei und als solches beim Abspalten die Reaction gegen das Chlor leiste: offenbar eine contradictio in adjecto, da unseren herrschenden Ideen zufolge Krystallisationswasser, wenn es structurmäfsig gebunden sein soll, eben Constitutionswasser wäre, mithin in der Verbindung $MnCl_2 H_2O$ das *Mangan* sechswerthig fungiren müfste (*F.*).

E. J. Maumené[1]) fand, dafs die Verbindungsfähigkeit von Wasser mit *Salzen* keineswegs, wie allgemein angenommen, nach molekularen Verhältnissen vor sich gehe, und zwar zeigte Er dies für *Alaun*[2]), den Er nicht nach der Formel $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$, sondern vielmehr (im Mittel aus 5 Analysen) $AlK(SO_4)_2 . 14{,}36 H_2O$ zusammengesetzt fand. Dies galt sowohl für octaedrischen als auch cubischen Alaun. — Hierzu bemerkten Sp. U. Pickering und P. G. Sanford[3]), dafs die Erklärung für diese scheinbare Anomalie in der Thatsache zu suchen sei, dafs Alaun (wie bekanntlich auch eine Reihe anderer Salze) mechanisch Wasser einschliefse, welches durch sorgfältiges Trocknen zu entfernen sei. — Wogegen Maumené[4]) die Resultate Seiner Untersuchungen

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 261. — [2]) Siehe auch diesen JB. anorganische Chemie. — [3]) Chem. News 54, 277. — [4]) Daselbst, 323.

aufrecht hielt und z. B. auch die Existenz des *Kalihydrats* der Formel $(KO)_9(HO)_{47}$ [1]), resp. des Natronhydrats, $(NaO)_9(HO)_{23}$, behauptete [2]). Dafs Salze bei 100° etwas Wasser occludiren können, gab Er zu, aber nicht mehr bei einer Temperatur von 200°.

P. Marguerite-Delacharlonny [3]) hat constatirt, dafs *anorganische*, in Wasser lösliche Substanzen, als *Schwefelsäure*, *Natron*, *Eisenoxydsulfat* und *Natriumcarbonat*, aus diesem nicht nur bei Siedehitze, sondern auch zwischen 65 und 70°, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur merklich verdampfen. Auf 1000 ccm Wasser enthielt die Lösung der Schwefelsäure 500 ccm Säure von 66°, diejenige des Natrons 500 g geschmolzenes Hydrat, die des Natriumcarbonats 500 g krystallisirtes Salz, die des Eisensulfats 25° (?25 Proc.). Auf das Untersuchungsgefäfs wurde ein umgekehrter Trichter gesetzt, auf dessen Rohrende beziehungsweise Lackmus- und Helianthinpapier (für Schwefelsäure), rothes Lackmuspapier allein (für Natron und Natriumcarbonat) oder Kaliumsulfocyanatpapier (für Eisenoxydsulfat) gelegt wurden. Bei 65 bis 70° zeigten sich die Reactionen in einigen Stunden, bei gewöhnlicher Temperatur nach mehreren Tagen. Auch Salze, die mit ihrer angesäuerten und gesättigten Lösung imprägnirt waren, gaben beim Stehen in freier Luft nachweisbare Spuren von Säuredämpfen ab, während von dem Eisensalz selbst ebenfalls (durch Kaliumferrocyanidpapier nachgewiesen) verdunstete.

H. Lescoer [4]) besprach die Beziehungen der Verwitterung und die Verflüssigung von *Salzen* zur Maximaltension der gesättigten *Dämpfe* [5]). Er beobachtete, dafs einige Tausendstel Wasser, die zu dem chemisch gebundenen des Salzhydrates hinzukamen, *im Allgemeinen* genügten, um die Maximaltension der gesättigten *Lösung* des Salzes hervorzurufen. Diese Tension wird gleich der Spannkraft derjenigen Menge des Wasserdampfes sein, mit welchem das *Salzanhydrid* in Berührung gebracht werden mufs, um innerhalb der Wasserdampf-Atmosphäre sich damit in Gleichgewichtszustand zu setzen. Es absorbirt demnach das Salz-

[1]) O = 8. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 375. — [3]) Compt. rend. 103, 1128. — [4]) Compt. rend. 103, 1260. — [5]) Siehe Debray, JB. f. 1868, 75 f.; ferner auch Wüllner, JB. f. 1858, 42; f. 1860, 47; sowie Tammann, JB. f. 1885, 93.

anhydrid so viel Wasser, bis die Maximaltension des Systems gleich *f* geworden ist. Angenommen, es sei *f* sehr hoch, so würde die Hydratation nicht nur von statten gehen und eine gesättigte Lösung entstehen, sondern sie würde weiter schreiten bis zur Bildung einer verdünnten Lösung. Je nach der Natur des Salzes (seiner Affinität zum Wasserdampf) kann aber das eine bei diesem Vorgange eine gesättigte Lösung bilden, das andere nur partiell sich verflüssigen. Geschieht das letztere, so hat man es mit *zerfliesslichen* Salzen zu thun; damit es geschieht, genügt es, dafs die gesättigte Lösung der betreffenden Substanz eine Maximaltension φ besitzt, die kleiner ist als die Spannkraft der atmosphärischen Feuchtigkeit *f*. Da nun die letztere veränderlich ist, so giebt es keine absolut zerfliefslichen Substanzen; für folgende wurde bei der Temperatur von 20° die Tension φ in Millimetern berechnet.

Zerfliefslichkeit des Salzes u. s. w. in abnehmender Reihe bei 20°[1].

Substanz	φ in Millimetern	Substanz	φ in Millimetern
Kaliumnitrat, ungefähr . .	15	Bromstrontium	9,1
Chlorkalium	13,55	Kohlensaures Kalium . .	6,9
Essigsaures Natrium, kryst.	12,4	Chlormagnesium	5,75
Jodsäure	11,6	Chlorcalcium, kryst. . .	5,6
Chlorstrontium	11,5	Essigsaures Kalium . .	3,9
Essigsaures Natrium . . .	11,15	Arsenige Säure	2,3
Chromsaures Natrium . .	10,6	Natriumhydrat, ungefähr	1
Salpetersaures Calcium . .	9,3	Kaliumhydrat, ungefähr	0,8
Salpetersaures Ammonium	9,1		

[1]) Im Original sind für diese Tabelle keine Formeln gegeben; da aber Lescoer die älteren Atomgewichte gebraucht, so würde, nach neueren Formeln betrachtet, die Zerfliefslichkeitstabelle eine etwas andere Reihenfolge haben.

Betrachtet man im Gegentheil die freiwillige Entwässerung einer *Salzlösung* in einer Luft, worin die Feuchtigkeit die Spannkraft f besitzt, so verwandelt sich die verdünnte Lösung zunächst in eine gesättigte, sodann in ein trockenes *Hydrat*, welches letztere noch Wasser verlieren könnte, wenn es eine *Dissociationstension* Φ besitzen würde, welche gröfser wäre als f. Dieser Vorgang wäre die *Verwitterung* (*Efflorescenz*); auch diese Erscheinung hat nichts Absolutes an sich und hängt vom hygrometrischen Zustande der Umgebung ab. Die folgende Tabelle bringt die Dissociationsspannung einiger Hydrate für 20°.

Verwitterung von Salzhydraten u. s. w. bei 20°[1]).

Substanz	Formel	Φ in Millimetern
Arsensaures Natrium I . . .	$Na_2HAsO_4 . 12H_2O$	16,0
Schwefelsaures Natrium . .	$^1/_2 Na_2SO_4 . 10H_2O$	13,9
Phosphorsaures Natrium I .	$Na_2HPO_4 . 12H_2O$	13,5 (nach Debray)
Essigsaures Natrium	$CH_3COONa . 3H_2O$	12,4
Kohlensaures Natrium . . .	$^1/_2 Na_2CO_3 . 10H_2O$	12,1
Phosphorsaures Natrium II .	$Na_2HPO_4 . 7H_2O$	9,0 (nach Debray)
Schwefelsaures Kupfer . . .	$^1/_2 CuSO_4 . 5H_2O$	6,0
Strontianhydrat	$^1/_2 Sr(OH)_2 . 8H_2O$	5,6
Chlorstrontium	$^1/_2 SrCl_2 . 6H_2O$	5,6
Chlornickel	$^1/_2 NiCl_2 . 6H_2O$	4,6
Arsensaures Natrium II . . .	$Na_2HAsO_4 . 7H_2O$	4,6
Barythydrat	$^1/_2 Ba(OH)_2 . 8H_2O$	4,2
Borsäure	$Bo(OH)_3$	2,0
Bromstrontium	$^1/_2 SrBr_2 . 6H_2O$	1,8
Oxalsäure	$C_2H_2O_4 . 2H_2O$	1,3

R. Engel[2]) fand bei der Bestimmung der Löslichkeit der *Chloride* von *Baryum*, *Strontium*, *Natrium* und *Ammonium* bei

[1]) In dieser Tabelle sind, um dem Original gerecht zu werden, auch halbe (d. h. theoretisch unmögliche) Salzmoleküle formulirt; vgl. die vorhergehende Anmerkung. — [2]) Compt. rend. 102, 619; Bull. soc. chim. [2] 45, 653.

Gegenwart von *Chlorwasserstoffsäure* eine Gesetzmäfsigkeit, wonach die Löslichkeit derjenigen Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren Lösungen ausscheidet, bei Gegenwart derselben sich derart vermindert, dafs für jedes Aequivalent Säure eine äquivalente Menge Chorid ungelöst bleibt, so dafs die Summe der zur Auflösung kommenden Mol. $Ba Cl_2$, $Sr Cl_2$ u. s. w. + H Cl den anfangs gegebenen Mol. $Ba Cl_2$, $Sr Cl_2$ u. s. w. ziemlich gleich bleibt. Diefs geschieht mit ein paar Ausnahmen, wie folgende Tabellen lehren. Aus der angegebenen Dichte läfst sich die Löslichkeit berechnen.

Löslichkeit von *Chlorbaryum* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	$BaCl_2$	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	29,45	0	29,45	1250
2	27,8	1,1	28,9	1241
3	26,075	2,8	28,875	1228
4	23,4	5	28,4	1210
5	14	14,36	28,36	1143
6	10,2	18,775	28,975	1118
7	6,67	22,75	29,42	1099,5
8	2,74	32	34,74	1079
9	0,29	50,5	50,79	1088

Die Ausnahmen in dieser Tabelle zeigen die Nummern 8 und 9.

Löslichkeit von *Chlorstrontium* bei Gegenwart von Chlorwassenstoffsäure.

Nr.	$SrCl_2$	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	55	0	55	1334
2	48,2	6,1	54,3	1304,5
3	41,25	12,75	54,00	1269,5
4	30,6	23,3	53,9	1220

Wie man sieht, stimmen die Löslichkeiten in den Versuchen 2 bis 4 ziemlich gut unter sich, wenn auch weniger mit derjenigen des reinen Salzes.

Löslichkeit des *Chlornatriums* bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	NaCl	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	53,5	1	54,5	1204,5
2	52,2	1,85	54,05	1202,5
3	48,5	5,1	53,6	1196
4	44,0	9,275	53,275	1185
5	37,95	15,05	53,00	1172,5
6	23,5	30,75	54,25	1141
7	6,1	56,35	62,45	1119,5

Für Chlornatrium ergiebt sich also nur in 7 eine Ausnahme.

Löslichkeit von *Chlorammonium* in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Nr.	NH_4Cl	HCl	Summe d. Mol.	Dichte
1	46,125	0	46,125	1076
2	43,6	2,9	46,5	1069,5
3	41,0	5,5	46,5	1070,5
4	39,15	7,85	47,00	1071,5
5	36,45	10,85	47,30	1073
6	27,37	21,4	48,77	1078
7	10,875	53	63,875	1106
8	8,8	61	69,8	1114

In dieser Tabelle fällt auf, dass (mit Ausnahme von 7 und 8, die auch sonst eine Ausnahme machen) das specifische Gewicht der Lösungen sich sehr wenig ändert.

Auch G. Jeannel[1]) hat Sich mit der Löslichkeit von *Chloriden* bei Gegenwart von *Chlorwasserstoffsäure* beschäftigt, jedoch im Gegensatz zu Engel (oben) für *Chlorkalium* die von Letzterem gefundene Gesetzmäfsigkeit nicht direct bestätigen können. Er (Jeannel) beobachtete vielmehr, dafs die Summe der Moleküle Salz und Säure, die mit einander in *Lösung* gingen, statt constant zu sein, allmählich zunahm. Addirte Er jedoch zu den Molekülen Salz + Säure noch diejenigen Wasseräquivalente, die zur Lösung dienten, hinzu, so fand Er allerdings, dafs die so erhaltene Summe (mit Ausnahme von Nr. 18) nahezu eine Constante darstellte.

Nr. der Versuche	$\frac{1}{2}H_2O$	KCl	HCl	Summe der Mol. $\frac{1}{2}H_2O$ + KCl + HCl.
1	995,7	33,646	0,00	1029,335
4	1002,6	28,263	6,305	1037,117
7	1009,4	19,973	16,533	1045,90
14	992,7	5,697	45,896	1044,29
16	970,98	2,862	60,437	1034,27
18	938,00	1,950	73,603	1013,55

Die Constante scheint hiernach um 1034 zu liegen. Für die oben von Engel untersuchten *Chloride* des *Baryums*, *Strontiums*, *Natriums* und *Ammoniums* ergab sich diese Gesetzmäfsigkeit ebenfalls, wenn auch manchmal in weiteren Grenzen, wie zulässig erscheint. Indefs meinte Er doch sagen zu können: dafs die Löslichkeit der Chloride, welche die Chlorwasserstoffsäure aus ihren wässerigen Lösungen fällt, in Gegenwart der Säure derart variirt, dafs die Summe der Aequivalente (resp. Moleküle) Wasser, Salz und Säure, welche die Auflösung bilden, constant bleibt für die gleiche Temperatur, gleichgültig, welches das Chlorid und welches das Verhältnifs des Gemisches ist.

[1]) Compt. rend. 103, 381.

Z. N. Miczynski[1]) bestimmte nach der Methode von Raupenstrauch[2]) die Löslichkeit von *Säuren* und *Salzen* der Oxalsäurereihe in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Da die entsprechenden Tabellen den Raum dieses Berichtes in ungewöhnlichem Mafse beanspruchen würden, so können hier nur die aus den Löslichkeitsdaten berechneten Gleichungen für die Löslichkeit der einzelnen Körper gebracht werden. Für krystallisirte *Oxalsäure*[3]) fand sich demgemäfs: $S = 3{,}543 + 0{,}1759016.(t - 0{,}5) + 0{,}002721258.(t - 0{,}5)^2 + 0{,}0001039899.(t - 0{,}5)^3$, und zwar berechnet aus der Löslichkeit bei 0,3°, 51,9° und 70,2°, welche resp. 3,543, 32,510 und 67,397 Proc. betrug. Bei der *Malonsäure* ergab sich die Löslichkeit für 1° = 109,10, für 15,8° = 137,50 Proc.; bei *malonsaurem Calcium* (+ $4H_2O$) dagegen $S = 0{,}2897 + 0{,}004235441.t - 0{,}00002335103.t^2$, berechnet aus den Daten für 0° (= 0,2897 Proc.), für 41° (= 0,4241 Proc.), sowie für 72° (= 0,4736 Proc.). *Malonsaures Baryum* gab $S = 0{,}1438 + 0{,}003825712.(t - 0{,}2) - 0{,}00001925712.(t - 0{,}2)^2$; berechnet aus den Zahlen für 0,2° (= 0,1438 Proc.), für 39,8° (= 0,2651 Proc.), sowie für 70,7° (= 0,3178 Proc.). Die schon von Bourgoin[4]) sowie Carius[5]) bestimmte Löslichkeit der *Bernsteinsäure* fand Miczynski nicht völlig bestätigt, wenigstens nicht für höhere Temperaturen. Die Löslichkeitsgleichung $S = 2{,}883 + 0{,}1583091.(t - 0{,}5) + 0{,}0003726299.(t - 0{,}5)^2 + 0{,}0001054098.(t - 0{,}5)^3$ berechnete Er aus den Gröfsen für 0,5° (= 2,883 Proc.), für 16,4° (= 5,918 Proc.), für 52,5° (= 26,944 Proc.), und endlich für 75,5° (= 61,322 Proc.). Für *bernsteinsaures Calcium* wurden zwei Gleichungen aufgestellt; eine für die Temperaturen 0 bis 24°: $S = 1{,}1291 + 0{,}01114291.(t - 0{,}2) - 0{,}0001894618.(t - 0{,}2)^2$; die zweite für 41 bis 70°: $S = 1{,}1523 - 0{,}01512447.(t - 41{,}6) + 0{,}00005809561.(t - 41{,}6)^2$. Erstere Gleichung ist mittelst der Werthe 1,1291 Proc. bei 0,2°, 1,2450 Proc. bei 13,7° und 1,2874 Proc. bei 24,2° construirt;

[1]) Monatsh. Chem. 7, 255. — [2]) JB. f. 1885, 99 f. — [3]) Vgl. JB. f. 1870, 645; sowie Alluard, JB. f. 1864, 93 f. — [4]) JB. f. 1874, 592. — [5]) JB. f. 1866, 564 (Anm.)

letztere mittelst der folgenden: 1,1523 Proc. bei 41,6°, 0,9479 Proc. bei 55,9° und 0,7827 Proc. bei 68,9°. *Bernsteinsaures Baryum* ergab ebenfalls zwei Gleichungen, einerseits von 0 bis 12° und andererseits von 24 bis 71°; jene lautet: $S = 0,4212 + 0,0007450901 . t + 0,00003093892 . t^2$, diese $S = 0,4077 - 0,002485821 . (t - 24,3) - 0,00001026092 . (t - 24,3)^2$; zu denselben dienten als Grundlage die Löslichkeitsdaten: 0,4212 Proc. bei 0°, 0,4343 Proc. bei 11,8° und 0,4355 Proc. bei 12°, sowie ferner 0,4077 Proc. bei 24,3°, 0,3783 Proc. bei 35,6° und 0,2682 Proc. bei 71,3°. *Isobernsteinsaures Calcium* (+ H_2O) lieferte die Löslichkeitsprocente: 0,5216 bei 0,2°, 0,4866 bei 36° und 0,3347 bei 71,2°; woraus hervorging: $S = 0,5216 + 0,0007053213 . (t - 0,2) - 0,00004700974 . (t - 0,2)^2$. *Isobernsteinsaures Baryum* (+ $2 H_2O$) endlich gab die Procente: 1,9055 bei 0,2°, 3,5639 bei 19,2° und 4,4172 bei 69,8°; woraus resultirte: $S = 1,9055 + 0,1065081 . (t - 0,2) - 0,001011789 . (t - 0,2)^2$. Dieses letztere Salz ist von den oben untersuchten das löslichste.

R. Bunsen[1]) hat im weiteren Verlaufe Seiner[2]) Untersuchungen über die capillare *Gasadsorption* an *Glas*flächen nunmehr interessanter Weise gefunden, dafs *Kohlensäure*, welche bekanntlich in sehr geringer Menge vom Wasser absorbirt wird und im gewöhnlichen Zustande auf Glas nicht die geringste Einwirkung zeigt, unter hohem Capillardruck (Hunderten von Atmosphären) letzteres zersetzen kann, indem sie sich zugleich in Wasser in enorm hoher Weise auflöst. Zu den Versuchen benutzte Er die früher gebrauchten 49,453 g Glasfäden, welche in beschriebener Art, und zwar während 108,735 Tagen im Versuchsrohr bei Gegenwart von Wasser mit Kohlensäure imprägnirt wurden. Nach der Entfernung aus dem Rohr zog Er sie mit kaltem Wasser wiederholt (in Antheilen von je 300 g) aus. Nach dem Verdampfen des filtrirten Auszugs hinterblieb ein Rückstand, der sich mit Entbindung von Kohlensäure in Salzsäure löste und sodann bei der Analyse 0,8645 g Chlornatrium und 0,0608 g Kieselsäure, ohne wägbare Mengen von Chlorkalium

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 161; Phil. Mag. [5] 22, 530. — [2]) JB. f. 1885, 62 ff.

oder Chlorcalcium, ergab. Der Zusammensetzung der Glasfäden nach [1]) waren daher nicht weniger als 5,83 Proc. (2,882 g) der verwendeten Glasmasse zersetzt worden. Dies geschieht wahrscheinlich durch Bildung von Natriumdicarbonat, wodurch sich die Kohlensäureadsorption [2]) an Glas einfacher würde erklären lassen [3]). Indeſs ergab die auf Grund dieser Ansicht berechnete, an Glas verdichtbare Kohlensäure eine erheblich kleinere Zahl (165,2 ccm) als die früher [4]) thatsächlich gefundene (236,9 ccm) [5]); weshalb anzunehmen ist, daſs nicht nur auf jene chemische, sondern noch auf andere (mechanische?) Weise die Kohlensäure ab- resp. adsorbirt wurde. In analoger Art fand Er, daſs auch Wasser unter einem Druck, welcher durch Erhitzen eines sehr dickwandigen, oben zu einer 2 m langen Capillare ausgezogenen Glasrohrs auf 550° erzeugt wurde (also von mehreren Hunderten Atmosphären), das Glas in dieser Weise zersetzen kann (übrigens eine in Laboratorien häufig gemachte Beobachtung *F.*). Um wirkliche *Gasadsorptionen* zu messen, dürfte sich deshalb Metallstatt Glasdraht (also von Gold oder Platin) empfehlen.

Aus einem längeren Aufsatze von E. Warburg und T. Ihmori [6]) über das Gewicht und die Ursache der *Wasser*haut auf *Glas* und anderen Körpern seien folgende Schluſssätze hervorgehoben: 1) An keinem in Wasser unlöslichen Körper (weder alkalifreiem, noch Glas mit Kieselsäureüberzug, noch *Platin*) mit glatter Oberfläche konnte oberhalb des Thaupunktes ein Wasserbeschlag durch Wägung nachgewiesen werden; ein etwa entstandener kann demzufolge die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter *nicht* übersteigen. 2) Die durch Wägung gefundene Wasserhaut, welche sich bei *alkalihaltigem* Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Menge freien oder locker (?durch Kohlensäure?) gebundenen Alkali's an der Ober-

---

[1]) Siehe die JB. f. 1883, 76 f. besprochene Abhandlung. — [2]) JB. f. 1883, 76 f. und f. 1884, 94. — [3]) S. auch Pfaundler, JB. f. 1885, 67. — [4]) JB. f. 1885, 62 ff. — [5]) In der JB. f. 1885, 62 ff. ausgezogenen Abhandlung und zwar beobachtet in einer Versuchsreihe, für welche eine längere Versuchsanzahl von Tagen (108,735) als in der im Auszug gegebenen Tabelle mitgetheilt war, zur Wirkung kam. — [6]) Ann. Phys. [2] 27, 481 bis 507.

fläche her. Derselbe wird jedesmal so viel Wasser anziehen, bis der Dampfdruck über der entstandenen Alkalilösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden ist. 3) Dieser durch Wägung meſsbare Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der *elektrischen* Oberflächen*leitung*, welche dasselbe vor dem Elektroskop zeigt, während alkalifreies Glas sich als guter Isolator erwies. — Ein bei *Steinsalz* erhaltener Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche der Dampfdruck über gesättigter Chlornatriumlösuug gröſser war, als der Dampfdruck im Versuchsraum, rührte nachweislich von einem Gehalt an Chlormagnesium her. Eine Wirkung von *Molekularkräften* auf meſsbare Entfernungen hin scheint demzufolge ausgeschlossen.

E. Detlefsen[1]) besprach einige Experimente zur Erläuterung der Vorgänge der *Diffusion* im Elementarunterricht, die hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen.

Berthelot und André[2]) haben vom *pflanzenphysiologischen* Gesichtspunkte aus die *Diffusion* des gelösten *sauren kohlensauren Ammons* resp. die Zersetzung des Salzes durch Wasser, sowie seine *Dampfspannung* (im trockenen Zustande) studirt. Zu Ihren Versuchen verwendeten Sie zwei Lösungen, von denen die eine fast gesättigt (12 kg krystallisirtes Salz zu 1 Liter mit Wasser gelöst), die andere auf das Achtfache der concentrirten Lösung verdünnt war. Die gesättigte verlor indeſs bei Berührung mit der Luft sehr rasch Kohlensäure, so daſs danach 25 ccm der Flüssigkeit enthielten: $CO_2 = 1{,}591$ g; $NH_3 = 0{,}665$ g. Diese 25 ccm wurden in ein sehr flaches Gefäſs gebracht, oberhalb eines anderen, welches 25 ccm Wasser enthielt und wurde das Ganze innerhalb eines Krystallisirgefäſses geschlossen bei 18 bis 20° hingestellt, welches letztere 722 ccm Luft enthielt. Derart konnte eine Diffusion des *Ammoniaks* und der *Kohlensäure* in das Wasser und der letzteren allein in die Luft constatirt werden, so daſs nach etwas mehr als acht Tagen schon ein Gleichgewichtszustand eingetreten war, in welchem Stadium fast gleichviel Kohlensäure + Ammoniak in beiden Gefäſsen

---

[1]) Ann. Phys., Beibl. 10, 558. — [2]) Compt. rend. 103, 716.

sich vorfand, neben etwa $^1/_{10}$ des Gesammtgewichtes der Kohlensäure in der die Gefäfse umgebenden Luft. Zudem ergab sich, dafs letztere Säure in viel stärkerem Mafse diffundirte als das Ammoniak, und zwar, namentlich zu Anfang, in der 2,8fachen Menge von diesem. Nach zwei Tagen fand sich nur $^1/_5$ der Base diffundirt, nach fünf Tagen $^1/_3$; aber demzufolge ist fast genau das Diffusionsverhältnifs von CO_2 zu NH_3, wie es im sauren kohlensauren Ammon als Aequivalentverhältnifs besteht, welches letztere gleich 2,6 $(CO_2):1(NH_3)$ ist. Ferner geht aus dem Versuch hervor, dafs, wenn Wasser mit einer Luft in Berührung kommt, die verhältnifsmäfsig kleine Mengen Ammoniak und erheblich gröfsere von Kohlensäure enthält, dasselbe beide Gase in Gestalt des Dicarbonats absorbiren wird; obwohl sonst, wie ein besonderer Versuch ergab, die Gase, wenn sie *getrennt* zur Diffusion kommen, sich durchaus abweichend von obigem Verhältnifs verhalten. Aus einer reinen wässerigen Ammoniaklösung gleicher Stärke wie oben (also 0,665 g NH_3 in 25 ccm) diffundirte in gleichen Zeiten die zehnfache Menge Ammoniak in Wasser (die zwanzigfache in verdünnter Schwefelsäure), als wie vorhin für das Ammoniumdicarbonat angegeben, und es fand schon nach Verlauf von 20 Stunden ein Gleichgewichtszustand zwischen den zwei nach obiger Anordnung aufgestellten Gefäfsen statt. Auf das Dicarbonat übte, gleichfalls im Gegensatz zu Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure eine die Diffusion nur sehr wenig beschleunigende Kraft aus. Es stellte sich endlich heraus, dafs verdünntere Lösungen des Salzes wie des Ammoniaks (fünf bis achtfache Verdünnung) sich genau so verhielten wie die concentrirteren, dafs also auch aus diesen resp. Säure und Base im obigen Verhältnifs diffundirten, resp. das Ammoniak aus seiner reinen Lösung in sehr viel gröfserer Menge und Geschwindigkeit, als mit *Kohlensäure* zusammen. Es ist also die Diffusibilität der letzteren, welche die Zersetzung des Ammoniumdicarbonats durch Wasser regelt und in Folge dessen den Transport des Ammoniaks; aus welchen Thatsachen für die Circulation dieser Gase zwischen dem *Ackerboden*, den *Gewässern* und der atmosphärischen *Luft* sich wichtige Schlüsse ziehen lassen.

Ch. Er. Guignet[1]) hat die früher von Becquerel sr.[2]) studirten sogenannten *Elektrocapillarwirkungen*, die Ersterer besser *Krystallisations*erscheinungen durch *Diffusion* nennt, fortgesetzt. Er unterschied I. zwischen der Diffusion eines festen Körpers in eine Flüssigkeit und II. zwischen Diffusion von Flüssigkeiten in einander. Im Falle I. kann eine reine physikalische gesondert von einer chemischen Wirkung beobachtet werden. Z. B. gelingt es durch Paraffin, aus einer gesättigten Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff ersteren krystallinisch (in Octaëdern) abzuscheiden, während umgekehrt aus einer gesättigten Lösung von *Paraffin* in Schwefelkohlenstoff dieses durch Schwefelpulver in langen Nadeln ausfällt. Chemische Wechselwirkungen sind im Falle I.: Bildung von *unterschwefligsaurem Kupferammon* aus gelöstem schwefelsaurem Kupferammon durch einen Krystall von Natriumhyposulfit; von *krystallisirtem schwefelsaurem Baryum* mittelst krystallisirtem Natriumsulfat in Substanz aus Chlorbaryumlösung; von krystallisirtem *Magnesiumphosphat* aus gelöstem Magnesiumsulfat und festem Natriumphosphat u. s. w. Auch im Falle II. kann gleicher Art zwischen physikalischer und chemischer Wirkung unterschieden werden. Schichtet man auf eine gesättigte Lösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit eine Decke der letzteren, sodann eine solche eines anderen Lösungsmittels geringerer Dichte, welches aber mit der ersteren sich mischen sowie den festen Körper zwar lösen kann, aber in geringerer Menge wie diese: so diffundiren die Lösungsmittel langsam in einander und es krystallisirt der feste Körper sehr hübsch aus. Dies gelang z. B. bei einer Lösung von *Schwefel* in Schwefelkohlenstoff, welche zunächst mit letzterem, sodann mit Oel resp. absolutem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Petroleum überschichtet wurde. Der Schwefel setzt sich dann am besten an Holzstöckchen an, die man in die Flüssigkeit taucht. Leichtes Petroleum (Petroleumäther?) giebt, auf die Schwefelkohlenstofflösung gegossen, sogleich Abscheidung von langen Nadeln des

[1]) Compt. rend. **103**, 873. — [2]) JB. f. 1867, 111; f. 1868, 82 ff.; f. 1869, 155; f. 1870, 143, 149; f. 1873, 120; f. 1874, 132 ff.; f. 1875, 102; f. 1876, 113; f. 1877, 156 f.

Schwefels. Auch aus einer *Chlorblei*lösung in Chlorwasserstoffsäure gelang die Abscheidung des krystallisirten Salzes sehr gut durch Ueberdecken mit Säure und danach Wasser. Eine chemische Wirkung für Fall II. liefs sich in folgender Weise zwischen concentrirten Lösungen von Natriumsulfat und Chlorcalcium bewerkstelligen. Die eine derselben wurde in eine Krystallisirschale gebracht, die andere in eine andere, welche in der ersteren stand. Zu dem Inhalt der inneren Schale wurde dann langsam Wasser gegossen, so dafs dieses überflofs, und zwar, damit es langsam geschah, über eine Glasscheibe, mit welcher das Gefäfs zeitweilig gedeckt wurde. Es schied sich derart das *schwefelsaure Calcium* in langen Nadeln aus. Analog erhielt Er *schwefelsaures Baryum* mittelst Chlorbaryum, und zwar in der natürlich vorkommenden Krystallform (rhombische Tafeln?); ferner *schwefelsaures Blei* mittelst Bleiacetat in den Krystallen des natürlichen Bleivitriols; sowie endlich *Bleieisencyanür* in langen, blafsgelben Nadeln.

Aus einer gröfseren Arbeit von A. Zott[1]) über die Permeabilität verschiedener *Diaphragmen* und deren Verwendbarkeit als *dialytische* Scheidewände können hier aufser der folgenden Tabelle der relativen Permeabilitäten nur die Schlufsfolgerungen hervorgehoben werden. Die Arbeit giebt neben zahlreichen tabellarisch gefafsten Einzeldaten auch eine ausreichende Uebersicht über die entsprechende Literatur.

Relative Permeabilitäten folgender Diaphragmen (für NaCl).

Diaphragma	Permeabilität	Diaphragma	Permeabilität
Goldschlägerhäutchen	1	1,5 mm Thon α	0,008
Schweinsblase	0,77	4 mm Fichtenholz	0,0025
Pergamentpapier	0,5	12 mm Sandstein	0,001
2 mm Leder	0,025	12 mm Kohle	0,0007
2 mm Papiermaché	0,02	4 mm Ahornholz	0,0006
0,75 mm Asbest	0,012	6 mm Marmor	0,00015
3 mm Kork	0,009	Kautschuk	0,0001
1,25 mm Thon β	0,013		

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 229 bis 289.

Der Thon *β* schien, abgesehen von der geringeren Wandstärke des betreffenden Gefäfses, aus etwas poröserem Material zu bestehen als Thon *α*, weshalb beide Substanzen oben unterschieden sind. Im Uebrigen geht aus obiger Zusammenstellung hervor, dafs unter sonst gleichen Verhältnissen (Zeiten und Temperaturen) durch eine dünne Kautschukmembran nur $^1/_{10}$ mg *Chlornatrium* flofs, während durch *Goldschlägerhäutchen* 1 g, also das 10000fache diosmirte. Hiernach ist also Goldschlägerhäutchen das beste Diaphragma zur dialytischen Trennung, zumal es sich nicht nur gegen Chlornatriumlösungen, sondern auch Lösungen anderer Körper (*Chlorkalium*, *Zucker*, *Harnstoff*, *Gerbsäure*) bezüglich der genannten Diaphragmen ähnlich verhielt. Für Lösungsgemische sonst, welche organische Häute angreifen, sind poröse Thonzellen am empfehlenswerthesten. Sämmtliche Erscheinnngen der *Diffusion* treten ferner in gesteigertem Mafse auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; je schneller sodann ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, um so beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuirung dieses letzteren erfährt. Im Uebrigen empfiehlt es sich, zweckmäfsig nach jedem Versuch, die Evacuirung zu erneuern. Nach vorangegangener Evacuirung findet *Endosmose* auch bei solchen Diaphragmen resp. porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergröfserung der inneren Flüssigkeit (die sonst allgemein eintritt und zwar beträchtlicher als die Zunahme der austretenden Stoffmengen) nicht zeigten. Auch langsam diffundirende Stoffe (*Colloïde*) sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystalloïde erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung tretenden Stoffes, der *Exosmose*, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungs*gemisch* befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden. Hiermit in Uebereinstimmung zeigte es sich, dafs solche Gemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, keineswegs deshalb durch den Dialysator leichter oder schwierig getrennt werden, je ausgeprägter sie einerseits zu

den sogenannten *Colloïden*, andererseits den *Krystalloïden* gehören, sondern nach Maſsgabe ihrer relativen *Diffusionsgeschwindigkeiten*, die z. B. bei *Chlorkalium* und *Chlornatrium* sich wie 1(KCl):0,827(NaCl) verhalten. Die dialytische Trennung wird auſserdem um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äuſsere Wasser erneuert wird. Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der *Salze* nimmt endlich, sowohl aus einfacher Lösung als aus einem Lösungsgemisch, mit abnehmender Concentration ab, aber nur bis zu einer bestimmten Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch ansteigt.

Thermochemische Untersuchungen.

R. Clausius[1]) unterwirft einige von G. A. Hirn[2]) gegen die *kinetische Gastheorie* erhobene Einwände einer genaueren Untersuchung, und führt sie auf Miſsverständnisse und unzulässige Annahmen zurück; Er findet im Gegentheil die Messungen Hirn's über den Luftwiderstand in voller Uebereinstimmung mit der Theorie. Da die Sache von ausschlieſslich physikalischem Interesse ist, soll auf die Einzelheiten nicht eingegangen werden. Doch verdient der Schluſssatz Erwähnung. Indem Clausius an den von Ihm aufgestellten Satz vom *Virial* erinnert, hebt Er hervor, daſs die entsprechende Gleichung mit Sicherheit zu schlieſsen gestatte, *daſs ohne anziehende Kräfte kein Zustand der Stabilität in der Natur möglich wäre.* Die Bemerkung wendet sich insbesondere gegen das gegenwärtig hervortretende Bestreben einiger Schriftsteller, alle Kraftwirkungen nach dem Muster der kinetischen Gastheorie erklären zu wollen.

Gegen eine neuere Arbeit von G. A. Hirn[3]), welche sich mit der Geschwindigkeit der *Gase* befaſst, wenn sie in einen Raum

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 173. — [2]) Aus den Jahren 1881 und 1884; in den JB. nicht übergegangen. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 7, 289.

von geringerem Druck eintreten, machte Hugoniot[1]) Einwendungen, auf welche Gegenbemerkungen von Hirn[2]) erfolgten.

Tait[3]) findet, dafs Cl. Maxwell in seiner *Theorie der Gase*[4]) die Schlüsse, zu denen Er gelangt und unter denen insbesondere die theoretische Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes zu nennen ist, ungenügend begründet hat, und stellt folgende Bedingungen für ihre Geltung auf: A. Dafs die Partikeln der vermischten Gase gleichförmig vermischt seien. B. Dafs die Partikeln in dem gröfseren Raum Geschwindigkeiten annehmen und beibehalten, deren Verschiedenheiten durch das „Fehlergesetz" geregelt sind. C. Dafs alle Partikeln ungehindert auf einander stofsen können, insbesondere darf die Anzahl der Partikeln einer Art nicht unverhältnifsmäfsig gröfser sein, als die der anderen Art.

S. H. Barbury[5]) findet, dafs Tait mehr voraussetzt, als nöthig, und giebt einen Beweis, dafs eine Anzahl Kugeln, welche unter einander nie zum Stofs gelangen, durch eine fremde Kugel, welche zwischen sie hineingeworfen wird, Geschwindigkeiten annehmen, deren Vertheilung mit dem „Fehlergesetz" übereinstimmt.

S. Cannizzaro[6]) machte einige Bemerkungen über die *kinetische Gastheorie.*

G. A. Webster[7]) hat das *mechanische Wärmeäquivalent* bestimmt, indem Er die durch einen Strom von gemessener Stärke und elektromotorischer Kraft in einem Stahlstreifen entwickelte Wärme feststellte. Letztere wurde aus der Aenderung des Widerstandes erschlossen, welche der Stahlstreifen durch den Strom erfuhr, nachdem vorher die Beziehung zwischen der Temperatur des Streifens und dem Widerstande ermittelt worden war. Das Resultat ist J (mechanisches Wärmeäquivalent) $= 4{,}14 . 10^7$ absolute Einheiten (cm. g. s.).

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] **9**, 375; Compt. rend. **102**, 1545; **103**, 1253. — [2]) Compt. rend. **103**, 109, 1232. — [3]) Phil. Mag. [5] **21**, 343. — [4]) JB. f. 1868, 15 f. — [5]) Phil. Mag. [5] **21**, 481. — [6]) Ber. (Ausz.) 1886, 734. — [7]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 89 aus Proc. Am. Soc. 1885, 490.

Violi[1]) hat über den theoretischen Werth des Tensionscoefficienten, die *specifische Atomwärme der Gase* und das *Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit* folgende Sätze abgeleitet: 1) Der Tensionscoefficient oder der relative Energiezuwachs der Masse der Volumeinheit eines Gases ist gleich $^3/_5$ der Masse der Volumeinheit Wasserstoff, = 0,003654, wie Regnault fand. 2) Die specifische Atomwärme der Gase ist gleich $^5/_2$. 3) Das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit ist gleich $^2/_5$ des Atmosphärendrucks pro Oberflächeneinheit, = 421,52 in Gravitations- und 4133,16 in absoluten Einheiten.

In einem, *Thermodynamik und Chemie* betitelten Aufsatze bespricht M. H. Le Chatelier[2]) zunächst einigermaſsen ironisch die bisherigen Bemühungen, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf chemische Gleichgewichtszustände anzuwenden, um alsdann selbst zu solchen Anwendungen überzugehen. Ist in einem gasförmigen, in Dissociation begriffenen Gemenge N die Zahl der Molekeln, T die absolute Temperatur und P der Druck, so muſs eine Zustandsgleichung $F(N, P, T) = 0$ gelten. Ist Q die zugeführte Wärme, U die innere Energie und V das Volum, so ist nach dem 2. Hauptsatz:

$$\frac{dQ}{T} = dU + \frac{APdV}{T} = dU + \frac{Ad(PV) - AVdP}{T};$$

sind N und T die unabhängigen Veränderlichen, und wird das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac als gültig angenommen, so läſst sich der Ausdruck umformen in

$$\frac{1}{T^2}\left(\frac{dU}{dN} + \frac{Ad(PV)}{dN}\right) - \frac{RA}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = 0 \quad . \quad . \quad (1)$$

Nun sei die chemische Gleichung der Reaction

$$\alpha^n + \beta^{n'} + \cdots = \gamma^{n''}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo $n, n' \ldots$ die Zahl der Molekeln der betheiligten Stoffe sind wird 1) mit $\Sigma\ (n + n' + n'' + \cdots)$ multiplicirt, so stellt der Ausdruck in der Klammer nichts als die Reactionswärme vor, die L genannt sei; der erste Theil dieses Ausdrucks ist die

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 611 aus Atti R. Ac. dei Lincei 7, 1, 1883. —
[2]) Bull. soc. chim. [2] 46, 737.

Reactionswärme L' bei constantem Volum, der zweite die äufsere Arbeit. Sei schliefslich C die Condensation (die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit), so erlangt (1) die Formen

$$\frac{L\,dT}{T^2} - \frac{AR}{P} \cdot \frac{dP}{dT}\,dT = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

$$\frac{L'\,dT}{T^2} - \frac{AR}{C} \cdot \frac{dC}{dT} \cdot dT = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Die Gleichungen drücken die Beziehung zwischen Druck und Temperatur bei gleichem Dissociationsgrade aus. Vom Zeichen von L hängt es ab, ob die Dissociation mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt.

Will man weiter gehen, so sind experimentelle Daten oder Annahmen hinzuzuziehen. Hängt die Energie des gasförmigen Systems nur von der Temperatur ab und bildet sich nur ein Gas (feste oder flüssige Stoffe können zugegen sein, dürfen aber keine Aenderung der Condensation erleiden), so gilt $\frac{dP}{dN}dN = 0$, was mit (3) ergiebt:

$$L\frac{dT}{T^2} - AR\,\frac{dP}{P} = 0$$

und durch Integration

$$Log\,P - \frac{1}{AR}\int L\,\frac{dT}{T^2} = Const.$$

Erleiden die festen oder flüssigen Stoffe eine Aenderung der Condensation (Bildung von Lösungen und dergl.), so gelten andere Formeln. Für die Lösung eines Gases nach dem Gesetz von Henry gilt

$$\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dN}dN = \frac{dC''}{C''} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

wo C'' die Concentration der Lösung ist, was mit (4) ergiebt:

$$Log\,\frac{C}{C''} - \frac{1}{AR}\int L'\frac{dT}{T^2} = Const \quad . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Sind mehrere Gase vorhanden und erleiden die nicht gasförmigen Stoffe keine Aenderung der Condensation, so gilt das experimentelle Gesetz:

$$\frac{n}{p} \cdot \frac{dp}{dN} + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{dp'}{dN} + \cdots = 0,$$

wo $p, p' \ldots$ die Partialdrucke und $n n' \ldots$ die Zahl der an der Reaction betheiligten Molekeln darstellt. Damit wird (3)

$$\frac{L d T}{T^2} - \left(\frac{n}{p} \cdot \frac{dp}{dT} a T + \frac{n'}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} d T + \cdots\right) = 0.$$

Da nun

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} + \frac{1}{p'} \cdot \frac{dp'}{dT} + \cdots$$

so folgt

$$Log\, p^{n'} p'^{n} \ldots p'' - n'' - \frac{1}{AR}\int L \frac{d T}{T^2} = Const \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

und

$$Log\, C^{n} C'^{n'} \ldots . C'' - n'' - \frac{1}{AR}\int L' \frac{d T}{T^2} = Const \quad . \quad . \quad (8)$$

Da $L' = \Sigma n U$, so folgt

$$\Sigma n\left(\int \frac{d U}{T^2} + log\, c\right) = Const.$$

Le Chatelier erklärt, dafs, wenn Gibbs und Andere scheinbar ohne Beihülfe des Experiments ihre Theorien entwickelt hätten, Sie doch versteckte Annahmen von zweifelhafter Berechtigung gemacht hätten, so Gibbs die, dafs die Entropie eines Gasgemenges gleich der Summe der Entropien der Bestandtheile sei. (Dies folgt nothwendig aus der Unabhängigkeit der inneren Energie der Gase vom Volum. *W. O.*) Als besonders ausgiebig wird eine von van't Hoff benutzte Hypothese erwähnt, welche besagt, dafs die Trennung eines oder mehrerer Bestandtheile von einem Gemenge derselben ein umkehrbarer Vorgang sei, wenn dabei die getrennten sowie die gemengten Antheile für sich im Gleichgewicht bleiben. Schliefslich werden Lösungen und galvanische Elemente behandelt, wobei die Ergebnisse nicht verschieden von denen sind, welche van't Hoff[1]) und Andere in früheren Arbeiten erhalten haben.

D. A. Goldammer[2]) hat die *thermodynamische Fläche des Wassers*, wie sie sich aus der Gleichung von van der Waals[3])

---

[1]) JB. f. 1884, 25; f. 1885, 19. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 333 aus Abh. d. Univ. Moskau VI, 1, 1885. — [3]) JB. f. 1880, 61 f.

ergiebt, untersucht, indem er nach dem Vorgange von W. Gibbs als Coordinaten die Energie, die Entropie nnd das Volum benutzt. Die Arbeit ist von wesentlich mathematisch-physikalischem Interesse.

H. Le Chatelier[1]) giebt in einer Mittheilung über die *numerischen Gesetze des chemischen Gleichgewichts*[2]) die Begründung einer früher nach ziemlich vagen Analogien aufgestellten Formel. Es ist experimentell festgestellt worden, dafs das Gleichgewicht zwischen Gasen bei constanter *Temperatur* gegeben ist durch $p^n p'^{n'} \ldots . p''^{-n''} \ldots = Const$, wo $p\,p' \ldots$ die Drucke und $n\,n' \ldots$. die Zahl der Molekeln vorstellen, welche zur Reaction erforderlich sind. Seien nun P, V, T Druck, Volum und absolute Temperatur des Gasgemenges, R die Gasconstante (22,22 lit) und $nx, n'x' \ldots$. die Zahl der augenblicklich vorhandenen Molekeln der einzelnen Gase, deren Partialdrucke $pp' \ldots$. sind, so giebt der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \frac{APdV}{T} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Nun ist

$$P = \Sigma p \text{ und } \frac{dQ}{T} = \sum \frac{dU}{T} + \sum \frac{ApdV}{T} \quad \ldots \quad (2)$$

Wird beiderseits $d\left(\frac{U}{T}\right)$ und $Ad\left(\frac{pV}{T}\right)$ abgezogen, so folgt

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma Ad\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} dT - \sum \frac{AVdp}{T} \quad \ldots \quad (3)$$

Nach den Gasgesetzen ist ferner $pV = xnRT$

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma Ad\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} - \sum \frac{AxnRdp}{p}$$

oder wenn T und x als unabhängige Veränderliche genommen werden

$$\frac{dQ}{T} - \Sigma d\left(\frac{U}{T}\right) - \Sigma Ad\left(\frac{pV}{T}\right) = \sum \frac{U + ApV}{T^2} - \sum \frac{AxnR}{p}\left(\frac{dp}{dx}dx + \frac{dp}{dt}dt\right).$$

---

[1]) Compt. rend. 103, 253. — [2]) JB. f. 1885, 17 f.

Nach dem zweiten Hauptsatz mufs $\frac{dQ}{T}$ ein vollständiges Differential sein, woraus in bekannter Weise folgt

$$\sum \frac{dU + ApV}{dx} \cdot \frac{1}{T^2} + \sum \frac{AnR}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = 0.$$

Nun ist $\frac{dU + ApV}{dx}$ die Reactionswärme, die mit L bezeichnet werden soll. Wird mit dT multiplicirt und beiderseits $\sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx$ addirt, so folgt

$$\frac{LdT}{T^2} + \sum \frac{AnRdp}{p} = \sum \frac{AnR}{p} \frac{dp}{dx} dx.$$

Das zweite Glied ist gemäfs der ersten Gleichung für das chemische Gleichgewicht Null, so dafs nach der Integration erhalten wird

$$log(p^n p'^{n'} - p''^{-n''} \ldots) + \frac{1}{AR} \int \frac{LdT}{T^2} = Const,$$

welches die früher gegebene Formel ist. Dieselbe ist auf anderem Wege von van't Hoff[1]) gefunden worden.

H. W. Bakhuis Roozeboom[2]) entwickelte eine Ihm von van der Waals mitgetheilte *Theorie des Gleichgewichts zwischen zwei Stoffen in drei Zuständen*, die sich auf Entwickelungen von Willard Gibbs stützt. Befinden sich n Stoffe in $n + 1$ coexistirenden Zuständen (z. B. feuchtes *Bromwasserstoffgas* neben dem festen *Hydrat* $HBr . 2H_2O$ und einer Lösung von HBr in Wasser), so gilt nach Gibbs $dp/dt = d\eta/dv$, wo p und v Druck und Volum, t die absolute Temperatur bedeutet; $d\eta$ ist die Zunahme der Entropie für den Uebergang der Masseneinheit des Stoffes aus einem Zustand in den anderen, wobei Druck und Temperatur ungeändert bleiben sollen. Da $d\eta = Q't$, so ist $t . dp/dt = Q/dv$, der bekannten Dampfgleichung. Sie gilt nur, wenn n Stoffe in $n + 1$ gleichzeitigen Zuständen (coexistirenden Phasen) vorhanden sind. Roozeboom wendet dieselbe auf Seine Beobachtungen an Gashydraten an, und erhält

---

1) In d. JB. f. 1885, 19 cit. Abhandl. — 2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 325.

$$\frac{dp}{dt} = p \cdot \frac{Q_s + Q_x^c (c - x)}{R T^2 (c - x)}.$$

Darin ist Q_s die Schmelzwärme des Hydrats und Q_x^c die Wärme, welche erforderlich ist, um aus der Lösung ein molekulares Gewicht des Gases auszutreiben, wobei dieselbe ihre Zusammensetzung von $1 + c$ auf $1 + x$ ändert; c ist die Zahl der Gasmolekeln im festen Hydrat (hier ist $c = 1/2$), x die der Gasmolekeln in der Lösung. R ist endlich die Gasconstante ($pv = Rt$). Daraus folgt: ist $c > x$, so steigt der Druck mit der Temperatur. Für $c = x$ wird $\frac{dp}{dt}$ sehr grofs, und ist x etwas gröfser als c, so wird es unendlich. Ist $c < x$, und $Q_s > Q_x^c (c - x)$, so nimmt $\frac{dp}{dt}$ ab, der Druck fällt mit steigender Temperatur. Bei $Q_s = Q_x^c (c - x)$ wird er unabhängig von derselben ($dp/dt = 0$); ist endlich $Q_s < Q_x^c (c - x)$, so wird dp/dt wieder positiv. Diese allgemeinen Resultate wurden unter Grundlegung der oben erwähnten wie früher bestimmten Werthe mit der Beobachtung am *Bromwasserstoffsäurehydrat* $HBr . 2H_2O$ verglichen und meist übereinstimmend gefunden [1]. Die Einzelheiten können hier nicht wiedergegeben werden.

Eine Abhandlung über *die vierfachen Punkte beim Gleichgewicht eines Systems zweier Stoffe* [2]) von H. W. Bakhuis Roozeboom eignet sich nicht zum Auszuge. Dagegen soll die *Zusammenfassung* von Roozeboom [3]) hier vollständig wiedergegeben werden.

1) Es ist eine allgemeine Formel für das Gleichgewicht zweier Stoffe in drei coexistirenden Zuständen, dem festen, flüssigen und gasförmigen, abgeleitet worden. Dieselbe giebt die Beziehungen zwischen der Temperatur, dem Druck und der Concentration der coexistirenden Flüssigkeit. Sie führt zum Schlusse, dafs die Curve (p, t), welche den Gleichgewichtszustand ausdrückt, zwei bemerkenswerthe Punkte besitzt, welche sie in drei verschiedene Zweige theilt: 1. den Punkt, bei welchem die coexisti-

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 351. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 393. — [3]) Daselbst 5, 411.

rende Flüssigkeit dieselbe Zusammensetzung erreicht, wie der feste Stoff (er trennt den Zweig I vom Zweige II); 2. den Punkt, in welchem die Umwandlungswärme des festen Stoffes Null wird (wodurch die Zweige II und III getrennt werden). Der erste Punkt giebt die höchste Temperatur, welche der feste Stoff in Gegenwart der Flüssigkeit und des Gases erreichen kann. Unterhalb desselben giebt es für jede Temperatur zwei Concentrationen der Flüssigkeit, welche mit dem festen Stoff coexistiren können. Der zweite Punkt giebt den höchsten Druck an, unter welchem das System existiren kann. 2) Die Anwendung der Theorie auf das *Hydrat* $HBr.2H_2O$, für welches die Umwandlungswärme bestimmt wurde, hat ergeben, dafs ein Theil der früher gefundenen Curve (p, t) für das Gleichgewicht derselben mit Flüssigkeit und Gas durch die Formeln (sogar zahlenmäfsig) dargestellt wird. 3) Ein anderer Theil der Curve stimmt nicht mit der Theorie und liefs vermuthen, dafs er einem HBr-reicheren Stoff angehörte. Neue Versuche haben diese Anschauung bestätigt und führten zu der Entdeckung des *Hydrats* $HBr.H_2O$, dessen Gleichgewicht mit der Theorie übereinstimmt. 4) Die Theorie wurde sodann auf die *Hydrate* von SO_2, Cl_2, Br_2 und auf *Bromammonium-Ammoniak* (NH_4Br mit NH_3 und mit $3NH_3$) angewendet. Es ergab sich, dafs für alle diese Stoffe der erste Theil der Curve bekannt ist, während die Verbindung $NH_4Br.NH_3$ die erste ist, an welcher ein Theil des dritten Zweiges gefunden wurde. 5) Die Theorie findet gleichfalls Anwendung auf das Gleichgewicht zwischen *Eis* und *Gas*lösungen. Die für die Gashydrate gefundenen Formeln lassen sich auf das Eis anwenden, wenn man dieses als ein Hydrat mit unendlich viel Wasser einführt. Die Gleichgewichtscurven sind Theile des zweiten und dritten Zweiges. 6) Ein Theil der Curve (p, t) für das Gleichgewicht zweier Stoffe in den drei Phasen: fest, flüssig und gasförmig, ist im Allgemeinen nicht realisirbar, weil eine Zustandsänderung in einer der Phasen vorher eintritt, wodurch ein neues System mit drei Phasen gebildet wird. Diese Umwandlung kann hervorgerufen werden sowohl durch die Verflüssigung des gasförmigen Antheils, wie durch Festwerden der Flüssigkeit, das durch Bildung eines anderen

festen Stoffes oder durch das Auftreten eines der Stoffe im festen Zustande veranlafst wird (z. B. Eis im Falle der Hydrate). Ich habe bewiesen, dafs die beiden letzteren Fälle völlig vergleichbar sind, weil dieselben Formeln gelten, ob der feste Körper einer der Bestandtheile des Systems oder eine chemische Verbindung aus denselben ist. Die einzige Einschränkung mufs gemacht werden, dafs, im Falle der feste Körper ein Bestandtheil ist, die Gleichgewichtscurve dieses Stoffes in Berührung mit der Flüssigkeit und dem Gase nur einen der Zweige darstellt, welche sich im Schmelzpunkt treffen. 7) Das Auftreten verflüssigten Gases ist bisher nur im ersten Zweige der Curve des Gleichgewichts beobachtet worden, dort, wo sie von der Dampfdruckcurve des verflüssigten Gases geschnitten wird. 8) Das Auftreten eines neuen festen Körpers, oder eines der Bestandtheile im flüssigen Zustande ist gleichfalls bisher nur im ersten Zweige beobachtet worden, wo die Verbindung am reichsten an Gas ist. Es findet statt, wenn diese Curve von einem Zweige der Gleichgewichtscurve des neuen Stoffes geschnitten wird. Bei den untersuchten Beispielen war dies bald der zweite, bald der dritte Zweig. Andere Fälle des Durchschnitts wurden vorhergesehen, von denen einige sich bei dem Studium der hydratischen Salze zeigen werden. 9) Die unter 7) und 8) erwähnten Durchschnitte rufen die Bildung eines neuen Systems coexistirender Zustände hervor: ein fester Stoff und zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, oder zwei feste Stoffe und ein Gas. Die Theorie findet auf beide Fälle Anwendung und liefert eine neue Curve (p, t), welche im Durchschnittspunkt beginnt; diesen nannten wir den „vierfachen Punkt“, weil er der einzige ist, in welchem vier Phasen zweier Stoffe gleichzeitig bestehen können. Die Theorie umfafst somit alle möglichen Gleichgewichtszustände zwischen den Stoffen, welche sich aus zwei Bestandtheilen bilden können.

P. de Heen [1]) entwickelte eine *theoretische Formel für die elastische Kraft der Dämpfe als Function der Temperatur.* In einer früheren Arbeit [2]) hat Er für die innere latente Wärme Q

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 165. — [2]) JB. f. 1884, 167.

folgende Gleichung gegeben: $Q = Q_0\,(1 - 1,\,333\;\alpha t)$, worin α der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit und Q_0 die innere latente Wärme bei 0° ist. Unter Anwendung der Formel aus der mechanischen Wärmetheorie

$$\frac{Q}{u} = A\,T\,\frac{dp}{dt} - Ap,$$

worin u das specifische Volum des Dampfes, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit und T die absolute Temperatur ist, ergiebt sich

$$\frac{Q_0\,(1 - 1.333\;\alpha t)}{u} = A\,T\,\frac{dp}{dt} - Ap.$$

Nimmt man die Gesetze von Gay-Lussac und Mariotte als richtig an, wonach

$$u = \frac{p_0\,u_0\,(1 + \varDelta t)}{p}$$

($\varDelta$ ist der Ausdehnungscoefficient der Gase) und setzt $a = 273$, so folgt nach einigen Umformungen durch Integration

$$p = C\,T^{\,1 - \frac{1.33\,\alpha\;a\,Q_0}{A p_0\,u_0}} \ldots e^{-\,\frac{Q_0\,a\,(1 + 1.38\,\alpha\;a)}{T A p_0\,u_0}},$$

welches die fragliche Gleichung ist. Die Berechnung giebt Unterschiede bis 10 Procent, doch hält de Heen die Uebereinstimmung für sehr befriedigend wegen der Unsicherheit der zu Grunde gelegten Constanten. Da die Gleichung für $T = 0$, den absoluten Nullpunkt, noch endliche Werthe giebt, kann sie nicht genau richtig sein. De Heen formt sie daher um, indem Er die Temperatur von einem bestimmten Punkt ab zählt, und gelangt zu einem Ausdruck, der bei dieser Temperatur auch den Werth Null annimmt. — De Heen verwahrt sich schliefslich gegen den Anspruch, als sollte die von Ihm [1]) entwickelte Theorie der Flüssigkeiten den vorhandenen Thatsachen genau entsprechen, indem fast jedes Gesetz (z. B. das von Mariotte) nur annähernde Geltung habe, und beim gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über Molekularverhältnisse erst die Grundzüge der vorhandenen Gesetze feststellbar seien.

G. P. Becker [2]) stellte *ein neues Gesetz der Thermochemie* auf, welches das „Gesetz der gröfsten Wirkung" von Berthelot als

---

[1]) JB. f. 885, 1105. — [2]) Sill. Am. Journ. [3] 31, 120.

Specialfall umfassen soll. Derselbe hat in einer vorangehenden Arbeit [1]) ein „Theorem der maximalen Zerstreuung" (dissipativity) des Inhaltes aufgestellt (und Seiner Meinung nach bewiesen), dafs in allen sich bewegenden Systemen eine beständige Tendenz zu Bewegungen von kürzerer Periode vorhanden ist. In der Anwendung auf die Molekularmechanik würde dies Theorem ergeben, dafs die Energie der sichtbaren Bewegung sich möglichst in *Wärme*, die Wärme sich möglichst in *Licht* etc. zu verwandeln strebt, wodurch eine Zerstreuung (dissipation) der *Energie* erfolgt. In der Anwendung auf die Thermochemie ergiebt das Theorem, dafs „die Summe der chemischen und physikalischen Umwandlungen in einem chemisch activen System von der Beschaffenheit ist, dafs die höheren Formen der Energie in Wärme, Licht etc. mit gröfstmöglicher Geschwindigkeit verwandelt werden". Hierbei macht Becker stillschweigend die Voraussetzung, dafs chemische *Verwandtschaft* eine Energieform höherer Ordnung als Wärme und Licht darstelle. Die Anwendung auf geologische Erscheinungen, welche Derselbe folgen läfst, ist so unbestimmter Natur, dafs ein Auszug unthunlich erscheint.

J. A. Groshans [2]) hat eine *Anwendung des Gesetzes der Densitätszahlen* [3]) auf einen Fall der *Thermochemie* mitgetheilt. Die Verbrennungswärme V der Paraffine läfst sich darstellen durch die Formel $V = 33\,333\ a/n \, . \, q/2$, wo p die Zahl der Kohlenstoffatome, q die der Wasserstoffatome und $n = p + q$ ist. Folgende Tabelle zeigt den Vergleich dieser Formel mit der Erfahrung, indem $q/2$ berechnet wurde:

	V beob.	$V \cdot \frac{n}{a}$	$\frac{q}{2}$		
Wasserstoff, H_2	68 400	342	1,03	statt	1
Methan, CH_4	211 930	662	1,99	„	2
Aethan, C_2H_6	370 440	987	2,96	„	3
Propan, C_3H_8	529 210	1323	3,97	„	4
Trimethylmethan, C_4H_{10}	687 190	1659	4,98	„	5
Tetramethylmethan, C_5H_{12}	847 110	2057	6,17	„	6
Diisopropyl, C_6H_{14}	999 200	2379	7,04	„	7

Die Formel ist in der Form $V = 33\,333 \frac{a}{n} x$ auch auf andere

[1]) Sill. Am. Journ. [3] 31, 115. — [2]) Ber. 1886, 497. — [3]) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 ff.

Stoffe anwendbar; für die *Olefine* ist wie für die *Paraffine* $x = \frac{q}{2}$, für Aether $x = \frac{q}{2} - 1$, ebenso für Alkohole, wofür gleichfalls im Original Beispiele gegeben werden.

D. Tommasi, der sich noch immer nicht überzeugen läfst, dafs „Sein“ *Gesetz der thermischen Constanten*[1]) mit dem vor vierzig Jahren von Hefs aufgestellten Gesetz der Thermoneutralität identisch ist, hat[2]) dasselbe auf die *Bildungswärmen* einer Reihe von Pikraten, Phtalaten, Iso- und Terephtalaten und Chloraten angewandt.

Sp. U. Pickering[3]) hat über den *Einflufs der Temperatur auf die chemische Verbindungswärme* eine ausgedehnte Abhandlung veröffentlicht, welche sich auf die Lösungswärmen der *Salze* $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4$, $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgK_2(SO_4)_2$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4$, $CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, $CuK_2(SO_4)_2$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, Na_2SO_4, K_2SO_4 und $LiSO_4$ bezieht. Die Bestimmungen beziehen sich auf Temperaturen zwischen 0° und 25° und sind sehr zahlreich, so dafs sie nicht sämmtlich wiedergegeben werden können; des Vergleiches mit den Messungen Anderer halber seien die Lösungswärmen bei etwa 18° verzeichnet:

$MgSO_4$	20425	cal.	$CuK_2(SO_4)_2$	9709	cal.
$MgSO_4 . 7H_2O$	— 3863	„	$CuK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	— 13728	„
$CuSO_4$	16222	„	Na_2SO_4	— 88	„
$CuSO_4 . 5H_2O$	— 2762	„	$Na_2SO_4 . 10H_2O$	— 19158	„
$MgK_2(SO_4)_2$	11471	„	K_2SO_4	— 6467	„
$MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	— 9962	„	$LiSO_4$	6353	„

Seine allgemeinen Ergebnisse stellt Pickering wie folgt zusammen: 1) Die *Lösungswärme* eines *Salzes* bei verschiedenen Temperaturen wird nicht durch eine gerade Linie, sondern durch eine Curve, oder allgemein, eine Reihe von Curven dargestellt. 2) Jede dieser Curven weist wahrscheinlich auf die Existenz eines neuen Hydrats in der Lösung hin. 3) Die Bildung höherer *Hydrate* bei steigender Temperatur scheint nicht stattzufinden, wenn diese sich der Schmelztemperatur des hydratischen Salzes nähert, wie beim Glaubersalz. 4) Aus den beständigen Aende-

---

[1]) JB. f. 1882, 134. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 141. — [3]) Chem. Soc. Journ. 49, 260.

rungen der Wärmetönungen, welche die Auflösung bei verschiedenen Temperaturen begleiten, folgen ähnliche Aenderungen für die *specifischen Wärmen* der *Salzlösungen*, indem diese nur innerhalb engbegrenzter Temperaturintervalle constant bleiben oder sich gleichförmig ändern. 5) Aehnliche Aenderungen erfährt die *Verbindungswärme* von Salz mit Krystallwasser. 6) Daraus folgt, daſs die *specifische Wärme* eines solchen Salzes nicht constant, und auch nicht genau gleich der Summe der specifischen Wärmen von wasserfreiem Salz und Eis ist, sondern gewöhnlich etwas kleiner. 7) Die allgemeine Tendenz zwischen 2° und 23° ist auf eine Zunahme der Bindungsenergie des Wassers gerichtet. 8) Jede Temperatur, bei welcher von dem Salz in der Lösung ein höheres *Hydrat* gebildet wird, ist durch eine *Abnahme* der *Verbindungswärme* zwischen Salz und Krystallwasser in festem Zustande bezeichnet. 9) Die Verbindungswärme bei der Vereinigung zweier Salze zu einem *Doppelsalz* unterliegt Aenderungen von derselben Beschaffenheit wie die bei der Verbindung von Salz mit Wasser, 10) Die Aenderungen der Verbindungswärme zweier Salze ist von entgegengesetzten Aenderungen der Verbindungswärme für das Doppelsalz und Krystallwasser begleitet. 11) Viele der untersuchten Salze zeigen theilweise ähnliche Curven, doch besitzt jedes besondere Eigenthümlichkeiten. 12) Die Eigenthümlichkeiten der einfachen Salze scheinen bis zu einem gewissen Grade bei den Doppelsalzen, welche sie bilden, wiederzukehren. So zeigen beide Magnesiumsalze ein Ansteigen der Curve bei 22°, beide Kupfersalze plötzliche Richtungsänderungen. Zum Schluſs verwahrt sich Pickering gegen eine zu weitgehende Verallgemeinerung dieser Schlüsse, da die Versuche sich auf Stoffe beziehen, die nicht nur demselben Typus, sondern auch derselben Classe dieses Typus angehören.

A. Figuier[1]) hat von Neuem die *Bildung der Salpetersäure in der Flamme* beobachtet. Daneben wurde das Auftreten von *Cyan* als Cyanwasserstoff constatirt. Letzteres stammt nicht aus dem Leuchtgase, da auch gereinigtes Gas die Reaction gab.

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 337 aus Journ. Pharm. Chim. [6] 13, 374.

Wohl aber ist sein Auftreten an das Vorhandensein von freiem Kohlenstoff als Rufs u. dergl. geknüpft.

G. W. Whipple[1]) beschreibt die *Prüfung von Thermometern beim Gefrierpunkt des Quecksilbers*, welche im Observatorium zu Kew angewendet wird, um Alkohol-Thermometer, die in kalten Gegenden zu meteorologischen Beobachtungen dienen sollen, in Bezug auf ihre Gradeintheilung zu controliren.

Sp. U. Pickering veröffentlicht[2]) Bemerkungen über das Kalibriren und Aichen von *Quecksilberthermometern*, welche nicht eben viel Neues enthalten. Derselbe berechnet[3]) die wahrscheinlichen *Versuchsfehler bei der Ausführung calorimetrischer Messungen.* Die Ergebnisse sind individueller Natur; sie gelten für die benutzten Thermometer und Calorimeter und zeigen sich abhängig von der Geschicklichkeit des Experimentators. Ferner macht Derselbe[4]) Mittheilungen über feine *calorimetrische Thermometer.* Er beschreibt einen längst bekannten Kunstgriff, den Umfang eines Thermometers durch Abwerfen eines Theils des Quecksilbers in eine obere Kugel zu erweitern. Ebenso beschreibt Er von Neuem die früher von Pfaundl'er und Platter[5]) beobachtete Trägheit im Einstellen, welche das Arbeiten mit Thermometern von sehr feinem Kaliber und grofsem Gefäfs umständlich und unzuverlässig macht.

W. N. Shaw[6]) mifst, um die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der festen Punkte an *Quecksilberthermometern* zu umgehen, den Dampfdruck des Wassers in einem Raume, welcher das Thermometer enthält, und leitet aus diesem mittelst Regnault's Tabellen die wahre Temperatur ab. Dazu bestimmt Er die Wasserdampfmenge, welche in einem gegebenen Luftvolum enthalten ist, durch Absorption in Trockenröhren, welche vor und nach dem Versuche gewogen werden, und erhält daraus den Dampfdruck e (in Centimetern) nach der Formel:

$$e = \frac{76\,(1+\alpha t)}{\Delta d} \cdot \frac{w}{V} \cdot \frac{B-e}{B-E} \cdot \frac{1+\alpha T}{1+\alpha t},$$

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 27. — [2]) Daselbst 180. — [3]) Daselbst 324. — [4]) Daselbst 330. — [5]) JB. f. 1869, 93. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 10, 24 aus Cambr. Phil. Trans. 14.

worin V das Volum des Aspirators, T seine Temperatur und E der zugehörige Dampfdruck ist. B bedeutet den Barometerstand, Δ die Dichte der Luft bei 0° und d die des Wasserdampfes, t ist endlich die Temperatur der Luft und w das Gewicht des aufgefangenen Wassers. Die zu bestimmenden Gröſsen e und t kommen allerdings auch rechts vor, doch nur als Correctionen, so daſs ein angenäherter Werth genügt. Es mag fraglich erscheinen, ob die Methode praktisch ist, da die Erhaltung einer constanten Temperatur während des Versuches eine unumgängliche Bedingung ist, die man nicht leicht erfüllen kann.

A. W. Clayden[1]) bemerkt zu einer Notiz von Clark[2]) über die Bestimmung des *Quecksilbervolums* in einem fertigen *Thermometer* aus dem Volumgewichte des Instrumentes nach der Formel $V_1 = V(S - S_2)/S_1 - S_2$, worin V_1 das Volum des Quecksilbers, S_1 sein specifisches Gewicht, V das Volum des Thermometer, S sein specifisches Gewicht und S_2 das specifische Gewicht des Glases ist, daſs dieselbe einen Fehler enthalte und durch

$$V_1 = \frac{V(S - S_2)}{S_1 - S_2 \dfrac{1 + \beta t}{1 + \alpha t}}$$

ersetzt werden müsse, in welcher α der Ausdehnungscoefficient des Glases, β der des Quecksilbers und t die Temperatur ist, bei welcher das Quecksilber das ganze Thermometer anfüllt.

R. Fuess[3]) berichtete über eine anomale Erscheinung an einem *Luftthermometer*, dessen metallenes Gefäſs eine im Verhältniſs zum Inhalte sehr groſse Oberfläche besaſs. Der Druck in einem solchen stieg bei der Erwärmung auf 100° um 30,90 cm, statt, wie berechnet, um 28,01 cm. Bei der Wiederholung des Versuches wurde die Steighöhe immer geringer, ohne aber auf ihren normalen Werth herabzugehen. Aehnliches zeigte sich an einem Thermographen mit gleichfalls metallenem langcylindrischem Gefäſse. Fuess erklärt die Erscheinung durch Loslösung verdichteter Luft von den Metallflächen; für das Herab-

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 248. — [2]) JB. f. 1885, 118. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 90 aus Zeitschr. f. Instrumentenkunde 9, 274.

sinken des Druckes bei 100° weifs Er keinen Grund anzugeben. Ein Ersatz der Luft durch Stickstoff ändert nichts an der Erscheinung.

Grassi[1]) beschreibt ein neues, sehr empfindliches *Luftthermometer.* Dasselbe besteht aus einem Luft und eine Sperrflüssigkeit enthaltenden Gefäfse und einem Steigrohre. Das Steigrohr, in welches die Flüssigkeit bei der Ausdehnung der Luft durch die Wärme gedrückt wird, ist aber nicht wie gewöhnlich senkrecht nach oben geführt, sondern verläuft abwärts geneigt. Dadurch wird, wenn die Sperrflüssigkeit in das Steigrohr tritt, der Druck, unter dem das Gas steht, nicht vergröfsert, sondern verkleinert, und es erfolgt eine um so stärkere Verschiebung des Flüssigkeitsfadens, je gröfser die Neigung ist. Bei einem bestimmten Winkel wird das System unstabil; bis dahin kann aber jeder Grad von Empfindlichkeit erreicht werden. Als Sperrflüssigkeit dient Amylalkohol (Petroleum wäre vielleicht noch passender. *W. O.*). Ein ausgeführtes Instrument gab für $^1/_{300}$ Grad einen Millimeter Ausschlag.

K. Olszewski[2]) hat verschiedene *Gasthermometer* bei niederen Temperaturen verglichen. Stickstoff und Sauerstoff weichen von Wasserstoff zwischen — 32,5° und — 151,0°[3]) um höchstens — 1,0° und — 2,1° ab; ersterer blieb bei — 146,8° nur um — 1,9° gegen Wasserstoff nach. Da die kritische Temperatur von Stickstoff — 146° und von Sauerstoff — 118,8° ist, so wird nach der Analogie geschlossen, dafs ein *Wasserstoffthermometer* bis — 220° nicht mehr als um 1° fehlerhaft sein könne.

T. C. Mendenhall[4]) stellt ein *Differential-Widerstandsthermometer* aus einem grofsen Quecksilberthermometer, dessen Capillare etwa 1 mm weit ist, her, indem Er durch die Capillare einen feinen Platindraht von etwa 0,08 mm Durchmesser zieht, dessen unteres Ende in der Kugel befestigt ist, während das obere Ende ebenso wie das Quecksilber des Thermometers mit

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 387. — [2]) Daselbst 679. — [3]) Wahrscheinlich ein Druckfehler für 115,0°. — [4]) Chem. News 53, 293.

Zuleitungen versehen ist. Ein elektrischer Strom geht durch das Quecksilber, soweit dieses reicht, und dann weiter durch den dünnen Platindraht. Da dessen Widerstand weit gröfser ist, als der der Quecksilbersäule, so nimmt mit steigender Temperatur der Gesammtwiderstand ab und umgekehrt, nach der Formel $R_t = R_0 - [S(1 - kl) - g]t - (ks - gh)t_2$, worin R_t und R_0 die gesammten Widerstände bei t^0 und 0^0, S und g die Widerstände der Länge eines Grades vom Draht und vom Quecksilber, k und h die Temperaturcoefficienten von Platin und von Quecksilber bedeuten. Die Formel ist nicht ganz streng, aber von genügender Annäherung. Der Apparat soll namentlich zu meteorologischen Messungen, für Erdtemperaturen und dergleichen, dienen, da man die Bestimmungen damit im Laboratorium machen kann. Die Empfindlichkeit kann durch passende Dimensionsverhältnisse beliebig gesteigert werden; statt des Galvanometers kann man sich in der Wheatstone'schen Brücke bei der Bestimmung des Widerstandes des Telephons bedienen. Mendenhall meint, dafs eine Messung in weniger als einer Minute ausgeführt werden könne. — Hierzu schlägt S. Evershed[1]) vor, statt des einen Drahtes deren zwei in der Thermometerröhre aufzuspannen. Dadurch wird nicht nur die Empfindlichkeit mehr als doppelt so grofs, sondern die Formel wird auch einfacher, indem sie die Gestalt $R_t = R_0 - 2st(1 + kt)$ erhält. Aufserdem kann die zugehörige Wheatstone'sche Brücke unmittelbar eine Theilung nach Temperaturen erhalten, so dafs jede Rechnung vermieden wird.

Immisch[2]) beschreibt ein *Thermometer*, welches aus einer mit einer Flüssigkeit gefüllten, gekrümmten Röhre besteht, die an einem Ende befestigt ist. Die Volumänderung der Flüssigkeit bei Temperaturänderungen bedingt Gestaltänderungen der Röhre, welche das freie Ende derselben bewegen. Die Bewegungen werden auf einen Zeiger übertragen.

---

[1]) Chem. News 54, 60. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 679 aus Nature 34, 334.

H. C. C. Maisch [1]) giebt Anweisungen zur *Bestimmung von Schmelzpunkten* pharmaceutischer Artikel, die nichts wesentlich Neues enthalten.

A. Siwoloboff [2]) bringt zur *Siedepunktsbestimmung* kleiner Mengen Flüssigkeit diese in eine unten verschmälerte und zugeschmolzene Röhre, die an dem Thermometer befestigt wird, und sodann das Ganze in ein durchsichtiges Bad, wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Um das Sieden zu erleichtern, wird in die Flüssigkeit eine Capillare gestellt, die man kurz über dem unteren Ende in der Flamme hat zusammenfallen lassen, wodurch ein kleines Luftbläschen in der erwärmten Flüssigkeit festgehalten wird.

H. Wild [3]) hat neue Versuche über die Bestimmung der wahren *Lufttemperatur* angestellt, die sich auf die bei meteorologischen Temperaturmessungen zu beobachtenden Maſsnahmen beziehen. Am besten dient ein gut ventilirtes Blechgehäuse zur Aufnahme des Thermometers, oder es wird ein Thermometer mit vergoldeter Kugel durch die Luft geschwungen.

H. Bailey [4]) beschreibt einen *Apparat zur Erhaltung constanter Temperaturen bis 600°*, welcher aus einem Gasofen mit selbstregulirender Heizung besteht. Im Ofen befindet sich das Gefäſs eines Luftthermometers, welches durch eine Capillare mit einem zweischenkeligen Manometer in Verbindung steht. Der freie Schenkel des Manometers ist mit einem Zuführungs- und Abführungsrohre für Leuchtgas in gebräuchlicher Weise so versehen, daſs die Erhebung des Quecksilbers über einen gewissen Stand den Gaszufluſs abschlieſst. Das Manometer gestattet die Temperatur in bekannter Weise zu berechnen.

G. P. Grimaldi [5]) hat über die *Wärmeausdehnung einiger Flüssigkeiten* unter verschiedenem Druck eine Abhandlung veröffentlicht. Die allgemeinen Ergebnisse sind, daſs die Ausdeh-

---

[1]) Pharm. Journ. Trans. [3] 17, 351. — [2]) Ber. 1886, 795. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 390; aus Rep. f. Meteorol. 10, 1, 1885. — [4]) Chem. News 54, 302. — [5]) Ber. (Ausz.) 1886, 524; aus Atti d. R. Ac. dei Lincei, Rct. 1886, 231.

nung mit wachsender Temperatur schnell zunimmt, mit wachsendem Druck abnimmt, und zwar beim *Aether* genau proportional dem Druck.

A. Bartoli und E. Stracciati[1]) veröffentlichen über die *Beziehung der thermischen Ausdehnung zur kritischen Temperatur* polemische und kritische Bemerkungen gegen Thorpe und Rücker[2]).

J. Joly[3]) beschreibt eine *Anwendung der Condensation zur Calorimetrie.* Wird in gesättigten Dampf einer Flüssigkeit von der Temperatur t_2 ein Körper von der Temperatur t_1 hineingebracht, so verdichtet sich auf ihm eine Flüssigkeitsmenge w, welche gegeben ist durch $W C(t_2 - t_1) = w \lambda$, worin W das Gewicht des Körpers, C seine specifische Wärme und λ die latente Dampfwärme der Flüssigkeit bedeutet; daraus läfst sich die *specifische Wärme* C des Körpers berechnen, wenn die Dampfwärme λ bekannt ist. Der Versuch wird ausgeführt, indem der Körper in einen Träger von Platin gelegt wird, der mittelst eines feinen Drahtes an der Wage hängt und unten eine kleine Schale zur Aufnahme der Wassertropfen trägt. Nach Herstellung des Gleichgewichts wird derselbe mit einem Gefäfse von dünnem Metall umgeben, welches mit einer Oeffnung zum freien Durchtritt des Drahtes versehen ist. Alsdann wird Dampf aus einem kleinen Kessel in das Gefäfs geleitet und die Gewichtszunahme bestimmt; das Gewicht wird bald constant und ist danach der Versuch zu Ende. Die Anfangstemperatur mufs vorher abgelesen werden, λ und t_2 entnimmt man unter Rücksicht auf den herrschenden Barometerstand aus den Tabellen von Regnault. Auch mufs Rücksicht auf die Verschiedenheit des Auftriebes in Luft und Wasserdampf genommen werden.

Joly schildert die Methode als bequem in der Ausführung. Die Genauigkeit der Uebereinstimmung bei wiederholten Versuchen übertrifft die von Regnault nach der Mischmethode erreichte.

---

1) Phil. Mag. [5] 22, 533. — 2) JB. f. 1884, 199. — 3) Chem. News 54, 266; Lond. R. Soc. Proc. 41, 248, 352.

F. Fischer[1]) hat ein verbessertes *Calorimeter* zur Bestimmung des Heizwerthes von *Brennmaterialien* beschrieben. Die Verbesserung besteht wesentlich darin, dafs die Verbrennungsgase statt durch eine Schraubenröhre, wie bei Favre und Silbermann[2]), durch ein flaches Gefäfs geleitet werden, in welchem sie durch eingesetzte Wände gezwungen werden, einen längeren Weg zurückzulegen. Die übrigen Einzelheiten sind ohne Zeichnung schwer verständlich zu machen.

L. Boltzmann[3]) giebt eine Anweisung, um die Correctionen bei den *Beobachtungen am Bunsen'schen Eiscalorimeter* nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen.

Eine Modification des Bunsen'schen *Eiscalorimeters*, welche B. Stewart[4]) beschreibt, ist eher als Modification des Favre-Silbermann'schen[2]) Quecksilbercalorimeters zu bezeichnen, da es aus einem solchen besteht, dessen äufsere Umgebung durch Eis bei constanter Temperatur gehalten wird.

Pionchon[5]) hat *calorimetrische Studien über Metalle bei hohen Temperaturen* begonnen. Zur Temperaturmessung dient das calorimetrische Verfahren, nach welchem eine Platinkugel von der fraglichen Temperatur in Wasser abgekühlt wird; die abgegebene Wärme ist nach Violle[6]) dargestellt durch $q = 0{,}0317\,t + 0{,}000006\,t^2$. Um sich zu überzeugen, dafs in Seinen Erhitzungsapparaten die Platinkugel und der Untersuchungskörper die gleiche Temperatur haben, stellte Er Vergleichsversuche mit zwei *Platin*stücken an, welche befriedigende Uebereinstimmung gaben. Eine *Platin-Iridium*legirung mit 10 Procent Iridium hatte genau die *specifische Wärme* des Platins, die nach Violle auch das reine Iridium besitzt. Eine *Platin-Palladium*legirung zeigte eine abweichende specifische Wärme, welche indessen derjenigen gleich war, welche sich aus der der Bestandtheile berechnet. Es gilt somit auch für diese Legirung das von Regnault aufgestellte Gesetz, dafs die

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 402 aus Ztschr. d. Ver. d. Ingenieure 30, 44. — [2]) Siehe Favre, JB. f. 1872, 62. — [3]) Ann. Chem. 232, 125. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 566 aus Rep. Brit. Assoc. 1883, 432. — [5]) Compt. rend. 102, 675. — [6]) JB. f. 1877, 95.

Metalle in den *Legirungen* ihre specifische Wärme beibehalten. Der *calorimetrischen Untersuchung des Eisens bei hohen Temperaturen* hat Pionchon[1]) eine spätere Abhandlung gewidmet. Die Versuche wurden mit weichem Eisen von Berry ausgeführt, welches nur Spuren von Silicium und Kohle enthält und beim plötzlichen Abkühlen keine Spur von Erhärtung zeigt. Für die zwischen t^0 und 0^0 abgegebene Wärmemenge gilt folgende Formel: $q = 0{,}11012\,t + 0{,}00002533\,t^2 + 0{,}0000005467\,t^3$; dieselbe verliert bei 660° ihre Gültigkeit, bei welcher Temperatur q viel schneller zu wachsen beginnt. Zwischen 660° und 723° kann man setzen $q = 0{,}57803\,t - 0{,}0014360\,t^2 + 0{,}0000011950\,t^3$.

Von 723° bis 1000° endlich ist die Zunahme von q proportional der Temperatur: $q = 0{,}218\,t - 39$. Die specifische Wärme hat den doppelten Werth angenommen. *Kupfer* zeigt nichts von diesen Eigenthümlichkeiten, woraus hervorgeht, daſs sie nicht durch Versuchsfehler begründet sind. Andererseits verhielt sich *Eisenschwamm*, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff bei heller Rothglühhitze erhalten, durchaus wie Eisen von Berry.

Hierzu bemerkt E. Becquerel[2]), daſs bei 600° *Eisen* gleichfalls eine andere bemerkenswerthe Aenderung erleidet, indem es seine *magnetischen* Eigenschaften verliert. *Nickel* thut dies bei 400° und *Kobalt* in Weiſsglühhitze; es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei diesen Temperaturen ähnliche thermische Unregelmäſsigkeiten auftreten.

A. Winkelmann[3]) hat über die *Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur* eine Untersuchung ausgeführt, die von ausschlieſslich physikalischem Interesse ist.

M. Ballo[4]) hat die *Wärmeleitfähigkeit* einiger *Baumaterialien* bestimmt, indem Er ein bleiernes Dampfrohr spiralförmig in das fragliche Material einbettete und das in gegebener Zeit aus durchgeleitetem Dampf condensirte Wasser maſs. In der Abhandlung macht sich eine auffällige Unkenntniſs der in Betracht kommenden Umstände geltend; so werden die Dimensionen der erwärmten Masse

---

[1]) Compt. rend. 102, 1454. — [2]) Compt. rend. 102, 1457. — [3]) Ann. Phys. [2] 29, 68. — [4]) Dingl. pol. J. 260, 275.

als gleichgültig angesehen. Auch wundert sich Ballo darüber, dafs nach wenigen Stunden die Temperatur an allen Stellen der untersuchten Blöcke constant wird, „trotzdem aber noch Wärme in gleichbleibender Menge durchgeleitet wird", und kann sich diese Thatsache nur durch eine Fortpflanzung der Wärme in schlechten Leitern vermöge einer Art Strahlung erklären (*W. O.*)

A. Batelli[1]) hat im Anschlufs an ältere Versuche von Tomlinson gezeigt, dafs durch *Magnetisirung* die *Wärmeleitung* des *Eisens* geringer wird. Die Einzelheiten haben ausschliefslich physikalisches Interesse.

Thermische Nachwirkungen bei Metallen[2]) sind von der deutschen Normal-Aichungs-Commission gemacht worden. Gehärtete *Stahl*gegenstände verkleinern ihre Dimensionen, wenn sie erwärmt (z. B. auf 100°) und wieder auf ihre frühere Temperatur abgekühlt werden, und zwar um so mehr, je höher die Erwärmung war. Auch bei Zimmertemperatur allein finden solche Verkürzungen statt. — *Messing*stäbe zeigen sich nach dem Erwärmen länger, als sie vorher waren; ein Meterstab nahm um 0,07 mm zu. Diese Verlängerung begann nach einiger Zeit zurückzugehen, doch war nach zwei Jahren die frühere Länge nicht erreicht. Messingene Hohlmafse verkleinerten sich bei der Aufbewahrung.

G. Weidmann[3]) verglich die *elastische und thermische Nachwirkung* verschiedener *Glas*sorten. Bekanntlich nehmen elastische Körper, wenn man sie deformirt hat, nach der Entlastung nicht alsbald ihre frühere Form an, sondern behalten einen Theil der Deformation bei, der sich nur langsam verliert. Ebenso nimmt erwärmtes Glas beim Abkühlen auf seine frühere Temperatur nicht gleich wieder sein früheres Volum ein, sondern behält einige Zeit ein grösseres bei; letztere Erscheinung bedingt die Nullpunktsänderungen der *Quecksilberthermometer*. Weidmann zeigt nun, dafs beide Erscheinungen insofern im Zusammenhange stehen, als Glas von grofser, resp. geringer thermischer Nachwirkung auch grofse, resp. geringe elastische Nachwirkung zeigt, und umgekehrt.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 780. — [2]) Dingl. pol. J. 262, 333. — [3]) Ann. Phys. [2] 29, 214.

H. Kopp[1]) prüfte auf Grundlage einiger Messungen von P. de Heen[2]) Seine früher aufgestellten *Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Zusammensetzung bei starren organischen Verbindungen.* Nach denselben ist die Molekularwärme einer Verbindung $C_c H_h O_o X_x$ gegeben durch den Ausdruck $c . 1,8 + h . 2,3 + 0,4 + x . 64$, worin X für alle Elemente steht, deren Atomwärme 6,4 beträgt[3]). Die Berechnung der von de Heen untersuchten Stoffe nach dieser Formel giebt Resultate, welche mit denen der Messung übereinstimmen. Einzelne Ausnahmen werden discutirt, wobei sich für die betreffenden Stoffe auch noch andere auffällige Beziehungen ergeben, welche entweder Messungsfehler oder ein abnormes Verhalten der Stoffe wahrscheinlich machen. Das von Berthelot[4]) inzwischen untersuchte Chloralhydrat stimmt mit der obigen Formel.

Dugald Clerk[5]) macht Mittheilungen über die *specifische Wärme der Gase bei hohen Temperaturen.* Von Mallard und Le Chatelier[6]), sowie von Berthelot und Vieille[7]) ist diese Gröfse in der Weise bestimmt worden, dafs dieselben explosive Gasgemenge in einem geschlossenen Cylinder verbrannten und durch eine Registrirvorrichtung den höchsten erreichten Druck bestimmten. Indem Sie aus diesem die entsprechende Temperatur berechneten, konnten Sie aus letzterer und der bekannten Verbrennungswärme des Gemenges seine specifische Wärme erfahren. Clerk wiederholte die Versuche unter Anwendung eines Indicators, welcher nicht nur das Druckmaximum aufzeichnet, sondern den ganzen Verlauf der Druckänderung erkennen läfst. Aus den erhaltenen Diagrammen ergiebt sich in einzelnen Fällen ein relativ langes Andauern des gröfsten Druckes. Daraus wird geschlossen, dafs im Augenblick, wo dieser eben erreicht ist, die Verbrennung nicht vollständig sein kann, denn sonst müfste der Druck wegen der Abkühlung sofort nach Erreichung des Maximums schnell abfallen. Wenn aber die Verbrennung nicht vollständig ist, so fällt damit die Grund-

---

[1]) Ber. 1886, 813. — [2]) JB. f. 1883, 118. — [3]) JB. f. 1864, 44. — [4]) JB. f. 1877, 125. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 11. — [6]) JB. f. 1881, 1089. — [7]) JB. f. 1884, 183.

lage der oben erwähnten Rechnungen, und die von den französischen Forschern gezogenen Schlüsse, dafs die specifische Wärme der fraglichen Gase (O, H, N, H_2O u. s. w.) bei 2000° bis auf das Doppelte oder Dreifache des Werthes bei niederen Temperaturen ansteige, werden unhaltbar.

H. W. Bakhuis Roozeboom[1]) hat die *Lösungen der Bromwasserstoffsäure*, sowie das *Hydrat* $HBr.2H_2O$ thermisch untersucht. Die nachstehende Tabelle enthält die *specifische Wärme* der Lösungen $HBr.nH_2O$ unter C, und unter M deren Molekularwärme

n 200, 100, 50, 20,12, 10, 7,01, 5,69, 4,92, 4,85, 4,65, 4,013, 2,92, 2,72, 2,48, 2,0, 1,84.

M 35,66, 17,70, 870, 338,5 160,5, 111,7, 91,7, 79,8, 78,9, 76,3, 66,4, 49,9, 46,8, 44,2, 41,5, 43,6.

C 0,9688, 0,9402, 0,8876, 0,7641, 0,6154, 0,5397, 0,5005, 0,4711, 0,4694, 0,4640, 0,4340, 0,3742, 0,3608, 0,3524, 0,3553, 0,3827.

Die Zahlen stimmen gut mit älteren Bestimmungen von Thomsen und Marignac[2]). In der Nähe von $HBr.2H_2O$ erreichen die Werthe ein Minimum.

Die Verdünnungswärmen der Lösungen $HBr.nH_2O$ in $200 - nH_2O$ sind die folgenden (bei 15°):

n	$HBr.nH_2O, 200-nH_2O$	HBr, nH_2O
0	20 000 cal.	0 cal.
1,84	64 740 „	13 260 „
2,00	60 180 „	13 920 „
2,25	5 350 „	14 650 „
2,50	4 800 „	15 200 „
2,75	4 300 „	15 700 „
3	3 850 „	16 150 „
4	2 700 „	17 300 „
5	2 100 „	17 900 „
6	1 600 „	18 400 „
7	1 200 „	18 800 „
8	1 100 „	18 900 „
10	1 000 „	19 000 „

Die letzte Columne enthält die Absorptionswärmen von HBr in nH_2O. Wenn man das feste Hydrat $HBr.2H_2O$ von —15,5° in Wasser von 10° auflöst, so werden 1778 cal. entbunden. Das

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 323. — [2]) Vergl. auch die Werthe für Chlorwasserstoffsäure: JB. f. 1870, 95 ff. (Thomsen) und daselbst, 105 ff. (Marignac).

flüssige Hydrat von derselben Temperatur giebt 4823 cal., so dafs die Schmelzwärme — 30,45 cal. beträgt. Für die Bildung des festen Hydrats bei — 15° folgt 16 920 cal. Hieraus werden die Transformationswärmen des Hydrats berechnet.

Durch einige Abweichungen der Beobachtungen von der Theorie veranlafst, hat Derselbe [1]) (wie im Anschlufs an obige Untersuchungen zu bemerken ist) ein *neues Hydrat des Bromwasserstoffs* entdeckt. Dasselbe entsteht aus dem früher bekannten $HBr.2H_2O$, wenn Bromwasserstoffgas darauf unter verstärktem Druck einwirkt. Die mit grofsen Schwierigkeiten verbundene Analyse ergab die Zusammensetzung $HBr.H_2O$. Durch Berücksichtigung dieses Hydrats und seiner Dissociationsverhältnisse ergab sich eine genügende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, soweit sich entsprechende Rechnungen oder Schätzungen ausführen liefsen. Das Gleiche gilt für die Anwendungen der Theorie auf die *Hydrate von schwefliger Säure, Chlor und Brom* [2]), wobei gleichfalls die Form *der Dissociations*curven sich nur qualitativ verfolgen läfst.

L. Pebal und H. Jahn [3]) haben die *specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen* zum Zwecke einer genaueren Kenntnifs des explosiven Antimons, welches bei der Elektrolyse von Chlor- oder Bromantimon entsteht, untersucht. Da dieses bereits bei 35° sich zersetzt, so mufste das zur Bestimmung erforderliche Temperaturintervall nach unten verlegt werden. Zu dem Zwecke wurde die Temperatur der festen *Kohlensäure* von Neuem bestimmt und gleich — 79,90° gefunden.

Reines *Antimon* hatte die specifische Wärme

zwischen	33°	und	0°	0,0495	5,99
„	0°	„	— 21°	0,0486	5,88
„	— 21°	„	— 76°	0,0499	6,04

Daneben sind die Atomwärmen verzeichnet.

Antimontrichlorid ergab die specifische Wärme

zwischen	33°	und	0°	0,110
„	0°	„	— 21°	0,100
„	— 21°	„	— 77°	0,102

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 363. — [2]) Daselbst 5, 380. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 584.

Antimontribromid ergab

zwischen	33°	und	0°	0,0709
„	0°	„	— 21°	0,0613
„	— 21°	„	— 80°	0,0640

Explosives *Antimon* aus Antimonchlorid wurde vor und nach der Zersetzung untersucht; es ergab

				vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	aus $SbBr_3$
zwischen	33°	und	0°	0,0559	0,0553	0,0588
„	0°	„	— 20°	0,0516	0,0520	0,0565
„	— 20°	„	— 75°	0,0540	0,0538	0,0603

Daher ändert sich die Wärmecapacität nicht durch den Uebergang aus der explosiven in die gewöhnliche Modification. Zieht man die Atomwärme des Antimons von der der Verbindungen ab, so bleibt für die *Atomwärme* des *Chlors* zwischen den angegebenen Temperaturen 6,345, 5,62 und 5,72, und für die des *Broms* 6,52, 5,40, 5,67. Auffällig ist die Zunahme der Zahlen bei sehr tiefen Temperaturen. Indessen ist diese später als von Versuchsfehlern herrührend erkannt worden [1]).

Eine Mittheilung von Pionchon [2]) enthält die Bestimmung der *specifischen Wärmen* und *Schmelzwärmen* von *Silber*, *Zinn*, *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt*. In der nachstehenden Tabelle stehen unter q die von dem erhitzten Metalle zwischen 0° und t^0 abgegebenen Wärmemengen, unter γ die wahren specifischen Wärmen bei der Temperatur t.

Silber 0° bis 907° $\begin{cases} q = 0{,}0578\,t + 0{,}000\,004\,4\,t^2 + 0{,}000\,000\,006\,t^3 \\ \gamma = 0{,}0578 + 0{,}000\,008\,8\,t + 0{,}000\,000\,018\,t^2 \end{cases}$

907° „ 1100° $\begin{cases} q = 0{,}0748\,t + 17{,}20 \\ \gamma = 0{,}0748 \end{cases}$

Zinn 232,7° „ 1100° $\begin{cases} q = 14{,}375 + 0{,}061\,29\,t - 0{,}000\,010\,47\,t^2 + 0{,}000\,000\,010\,34\,t^3 \\ \gamma = 0{,}061\,29 - 0{,}000\,020\,95\,t + 0{,}000\,000\,031\,03\,t^2 \end{cases}$

Eisen 0° „ 660° $\begin{cases} q = 0{,}110\,12\,t + 0{,}000\,025\,33\,t^2 + 0{,}000\,000\,054\,67\,t^3 \\ \gamma = 0{,}110\,12\,t + 0{,}000\,050\,67\,t + 0{,}000\,000\,164\,0\,t^2 \end{cases}$

660° „ 720° $\begin{cases} q = 0{,}5780\,t - 0{,}001\,436\,t^2 + 0{,}000\,001\,195\,t^3 \\ \gamma = 0{,}5780 - 0{,}002\,872 + 0{,}000\,003\,585\,t^2 \end{cases}$

720° „ 1000° $\begin{cases} q = 0{,}218\,t - 39 \\ \gamma = 0{,}218 \end{cases}$

1050° „ 1200° $\begin{cases} q = 0{,}198\,87\,t - 23{,}44 \\ \gamma = 0{,}198\,87 \end{cases}$

[1]) Mündliche Mittheilung von L. Pebal an *W. O.* — [2]) Compt. rend. 103, 1122.

Nickel 0° bis 230° $\begin{cases} q = 0{,}108\,36\,t + 0{,}000\,022\,33\,t^2 \\ \gamma = 0{,}108\,36 + 0{,}000\,044\,66\,t \end{cases}$

230° „ 400° $\begin{cases} q = 0{,}183\,493\,t - 0{,}000\,282\,t^2 + 0{,}000\,000\,467\,t^3 \\ \gamma = 0{,}183\,493 - 0{,}000\,564\,t + 0{,}000\,001\,400\,t^2 \end{cases}$

400° „ 1159° $\begin{cases} q = 0{,}099\,t + 0{,}000\,033\,75\,t^2 + 6{,}55 \\ \gamma = 0{,}099 + 0{,}000\,061\,75\,t \text{ [1]} \end{cases}$

Kobalt 0° „ 890° $\begin{cases} q = 0{,}105\,84\,t + 0{,}000\,022\,87\,t^2 + 0{,}000\,000\,021\,942\,7\,t^3 \\ \gamma = 0{,}105\,84 + 0{,}000\,045\,73\,t + 0{,}000\,000\,065\,8\,t^2 \end{cases}$

890° „ 1150° $\begin{cases} q = 0{,}124\,t + 0{,}000\,04\,t^2 - 14{,}8 \\ \gamma = 0{,}124\,t + 0{,}000\,08\,t \end{cases}$

Das Silber hat im festen und flüssigen Zustande fast die gleiche specifische Wärme, $\gamma_{800} = 0{,}076$; $\gamma_{100} = 0{,}0748$. Flüssiges Zinn ändert zwischen 250° und 1100° seine specifische Wärme nur von 0,0580 bis 0,0758, also viel weniger, als die zusammengesetzten Flüssigkeiten. — Die magnetischen Metalle erfahren allotrope Umwandlungen, *Eisen* bei 660° bis 720°, und bei 1050°; *Nickel* zwischen 220° und 400°, *Kobalt* bei 300°. Bei denselben Temperaturen scheinen die magnetischen Eigenschaften zu verschwinden. — Die specifische Wärme der *Kohle* wurde ferner bestimmt und in Uebereinstimmung mit den Messungen von Weber gefunden. Schliefslich machte Er einige Bemerkungen über die beschränkte Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit.

R. Schiff[2]) hat die *specifische Wärme homologer Reihen flüssiger Kohlenstoffverbindungen* in eingehender Weise untersucht. Die Stoffe wurden in einer Platinflasche von kreuzförmigem Querschnitt (zum Behufe schneller Wärmeabgabe) mittelst der Dämpfe geeigneter Flüssigkeiten erwärmt und alsdann in einem Calorimeter abgekühlt, welches 500 ccm Wasser enthielt. Die Flasche diente als Rührer; ein Thermometer in derselben, welches vor der Uebertragung in das Calorimeter entfernt wurde, gab die Anfangstemperatur. Die Beobachtungsfehler betragen durchschnittlich nicht über 0,5 Proc. Auf die Darstellung reiner Präparate wurde die äufserste Sorgfalt verwandt. Insbesondere ist die Entfernung der letzten Spuren Wasser von Wichtigkeit,

---

[1]) Diese Zahl, oder die entsprechende 0,000 033 75 ist durch einen Druckfehler entstellt. — [2]) Ann. Chem. 234, 300.

da dieses die specifische Wärme sehr bedeutend erhöht. Die Resultate sind von unerwarteter Einfachheit. Alle Fettsäure*ester*, $C_nH_{2n}O_2$, haben bei gleichen Temperaturen gleiche specifische Wärme, entsprechend der Formel $C_{t-t'} = 0,4416 + 0,00044(t + t')$, worin $C_{t-t'}$ die mittlere specifische Wärme zwischen den Temperaturen t und t' darstellt; die wahre specifische Wärme k_t bei t^0 beträgt $k_t = 0,4416 + 0,00088\,t$. Es wurden im Ganzen 27 verschiedene *Ester* untersucht, welche sich dem erwähnten Gesetze mit aller Strenge fügen. Die Ester der Benzoësäure haben specifische Wärmen, die durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

Benzoësäure-Methyläther . . . . $k_t = 0,3630 + 0,000\,750\,t$
Benzoësäure-Aethyläther . . . . $k_t = 0,3740 + 0,000\,750\,t$
Benzoësäure-Propyläther . . . . $k_t = 0,3830 + 0,000\,750\,t$

Die Constanten sind also verschieden, die Aenderungscoefficienten dagegen gleich. Geometrisch werden die specifischen Wärmen der drei Stoffe durch drei parallele Gerade dargestellt. Aehnlich verhalten sich die Phenoläther:

Phenol-Methyläther und *Kresol-Methyläther* . $k_t = 0,4054 + 0,000\,86\,t$
Xylenol-Methyläther . . . . $k_t = 0,4170 + 0,000\,86\,t$
Phenol-Aethyläther und *Phenol-Propyläther*
und *Kresol-Aethyläther* . . . . $k_t = 0,4288 + 0,000\,86\,t$

Die Aenderungscoefficienten sind sämmtlich gleich. Gleiches gilt für die *aromatischen Kohlenwasserstoffe:*

Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol . . . . $k_t = 0,3834 + 0,001\,043\,0\,t$
Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen . . $k_t = 0,3929 + 0,001\,043\,0\,t$
Propylbenzol, Cymol . . . . $k_t = 0,4000 + 0,001\,043\,0\,t$

Ebenso verhalten sich die *Säuren* der Fettreihe:

Essigsäure, Propion- und *Buttersäure* . . $k_t = 0,4440 + 0,001\,418\,t$
Isobutter- und *Isovaleriansäure* . . . . . . $k_t = 0,4352 + 0,001\,418\,t$

Die *Ameisensäure* macht eine Ausnahme; für sie gilt $k_t = 0,4966 + 0,000\,709\,t$. Der Aenderungscoefficient ist gerade halb so grofs, wie bei den anderen Säuren. — Die *Alkohole* hat Schiff nicht von zuverlässiger Reinheit (namentlich in Bezug auf Wasser) erhalten. — Durch Benutzung der von Elsässer [1]) bestimmten specifischen Volume und der von Pawlewski [2]) ge-

[1]) JB. f. 1883, 71. — [2]) JB. f. 1882, 109.

messenen absoluten Siedetemperaturen gelangt Schiff zu dem Satze: Gleiche Volume der *Fettsäureester* haben bei gleichen Bruchtheilen ihrer absoluten kritischen Temperaturen gleiche *Wärmecapacität.* Schliefslich erörtert Derselbe an seinem Beobachtungsmateriale die Gültigkeit einiger von P. de Heen [1]) aufgestellter Sätze mit negativem Resultat. Dieser [2]) findet dagegen Seine Sätze in bester Uebereinstimmung mit Schiff's Messungen, für die Er dabei viel gröfsere Beobachtungsfehler voraussetzt, als Dieser zugestanden hat.

Von W. Spring [3]) ist eine ausgedehnte Arbeit *über die Wärme der Legirungen von Blei und Zinn* erschienen. Die beiden Metalle wurden in den Atomverhältnissen 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 6 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 gemischt und derart untersucht, dafs je 100 g in einem Tiegel von feinem Porcellan auf 400° erhitzt wurden, worauf Er die Abkühlungszeit von 10 zu 10 Graden bestimmte; die untere Temperaturgrenze war 100°. Wiederholte Versuchsreihen gaben auf 1200 bis 1500 Secunden nur wenige Secunden Abweichung. Die *specifischen Wärmen* der Metalle wurden vorher besonders bestimmt und ergaben sich wie folgt:

Blei	17° bis 108° 0,03050	13° bis 197° 0,03195	16° bis 292° 0,03437
Zinn . . .	21° bis 109° 0,05506	16° bis 197° 0,05876	24° bis 169° 0,05716

Die *Schmelzwärme* des Bleies wurde zu 5,320, die specifische Wärme des flüssigen Metalls zu 0,04096 gefunden; für Zinn sind die entsprechenden Werthe 14,651 und 0,0637. Beim Abkühlen der geschmolzenen Legirungen sind die durch Strahlung austretenden Wärmemengen anfangs den Temperaturüberschüssen proportional. Bei Pb_6Sn und Pb_5Sn zeigt sich eine erste Unregelmäfsigkeit bei 297,5°, wo die Temperatur einige Zeit stehen bleibt. Dies findet in so ausgesprochener Weise bei keiner der anderen Legirungen statt. Die Legirungen zwischen PbSn und Pb_5Sn einerseits, $PbSn_4$ andererseits erstarren alle ziemlich gleichförmig zwischen 175° und 179° ($PbSn_4$ bei 183°), wo die Temperatur

---

[1]) JB. f. 1884, 167. — [2]) Belg. Acad. Bull. 12, 416. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 355; Bull. soc. chim. [2] 46, 255.

wieder stationär bleibt. $PbSn_5$ und $PbSn_6$ lassen keine stationäre Temperatur erkennen. — Aus der Berechnung der von den Legirungen abgegebenen Wärmen geht hervor, dafs diese viel gröfser sind, als die in den einzelnen Bestandtheilen enthaltenen. Die beiden Metalle müssen sich also unter *Abkühlung* mischen. Spring nimmt an, dafs hierbei gröfsere Molekelgruppen in kleinere zerfallen, wozu Arbeit verbraucht werde.

W. Peddie[1]) unterzieht die Aenderung des *Schmelzpunktes* durch Druck einer theoretischen Betrachtung, aus welcher Er folgert, dafs es auch für den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine *kritische Temperatur* gebe, dergestalt, dafs nur oberhalb derselben der feste Körper unter jedem möglichen Druck verflüssigt werden kann, wenn er dabei (wie Eis) sein Volum beim Flüssigwerden verringert. Für Körper, welche wie *Paraffin* sich beim Schmelzen ausdehnen, soll es ebenso eine kritische Temperatur geben, unterhalb deren es allein möglich ist, ihn durch Druck aus dem flüssigen Zustande in den festen überzuführen.

B. J. Gossens[2]) hat den *Schmelzpunkt des Eises* bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre untersucht. Von J. Thomsen[3]) war der Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt zu 0,0075 berechnet, von W. Thomson[4]) zu 0,0076 bis 0,0072 experimentell bestimmt worden, indem stärkere Drucke angewandt wurden. Für den Druck Null hat Zeuner den Schmelzpunkt auf etwa 1° berechnet. Gossens berechnete Seinerseits, dafs derselbe noch etwas niedriger als 0,00075 sein müsse. Um die Frage experimentell zu entscheiden, benutzte Er eine kleine Kette von zwei Thermoelementen, deren unpaarige Löthstellen innerhalb eines kleinen Gefäfses sich befanden, welches Eis enthielt, und in welchem der Druck durch Auspumpen der Luft bis auf etwa 5 mm aufgehoben werden konnte. Es wurde ein Ausschlag an dem mit der Thermokette verbundenen Galvanometer beobachtet, welcher einer Temperaturdifferenz von 0,0066° entsprach; die Zahl ist um 0,001° kleiner als die von Thomson gefundene,

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 344. — [2]) Arch. Néerland. 20, 449. — [3]) JB. f. 1850, 47. — [4]) Daselbst.

stimmt also in Anbetracht der Schwierigkeiten der Messung genügend mit der Theorie.

G. W. A. Kahlbaum[1]) theilt, um *weitere*[2]) *Belege für die Differenz von Siedepunkt und Kochpunkt* beizubringen, einige Versuche mit besonders construirten Apparaten mit, welche darthun, dafs weder Seine Druck-, noch Seine Temperaturmessungen mit erheblichen Fehlern behaftet seien. Er hält demgemäfs Seine[3]) Behauptung aufrecht, dafs die Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit unter einem bestimmten Druck kocht (der Kochpunkt), verschieden sei von der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit Dampf von dem fraglichen Drucke aussendet (Siedepunkt).

Derselbe[4]) stellt zur Widerlegung erfahrener Angriffe[5]) die *Kochpunkte der fetten Säuren* zusammen, wie sie von Ihm, Landolt, Richardson, Ramsay und Young beobachtet worden sind, und weist auf die Uebereinstimmung Seiner Messungen mit denen der drei letzten Autoren hin.

Die Abhandlungen von J. A. Groshans[6]) über den Zusammenhang zwischen absolutem *Siedepunkt*, den *„Densitätszahlen“* und dem *Molekularvolum* sind nunmehr ziemlich gekürzt auch an einem anderen Orte[7]) erschienen.

D. M. Raoult[8]) untersucht den *Einflufs der Concentration auf den Erstarrungspunkt der Lösungen.* Das Gesetz von Blagden (1788), nach welchem der Erstarrungspunkt proportional der Concentration sinkt, erleidet häufige Ausnahmen. Rüdorff[9]) hat eine Formel gegeben, um im Falle wasserhaltiger Salze aus diesen Abweichungen die Zahl der mit dem Salze verbundenen Wasseratome zu berechnen; indessen giebt die Rechnung unsichere Resultate, da z. B. Rüdorff für Chlorcalcium die Formel $CaCl_2 . 6 H_2O$, de Coppet[10]) dagegen $CaCl_2 . 15 H_2O$ berechnet hat. Raoult sieht daher von jeder Rücksicht auf den hypothetischen Wassergehalt ab, und bestimmt die Beziehung zwischen dem rohen Erniedrigungscoefficienten c/p, worin c der Erstarrungspunkt

---

[1]) Ber. 1886, 943. — [2]) Siehe JB. f. 1884, 186 ff. — [3]) JB. f. 1884, 192. — [4]) Ber. 1886, 2863 — [5]) JB. f. 1884, 193; f. 1885, 149 ff. — [6]) JB. f. 1882, 34; f. 1884, 46 ff., 67; auch f. 1885, 51, 148. — [7]) Ber 1886, 490, 974. — [8]) Ann. chim. phys. [6] 8, 289; vergl. JB. f. 1885, 98. — [9]) JB. f. 1871, 34. — [10]) Daselbst 30.

und p der Gehalt auf 100 Theile Wasser ist, und der Erstarrungstemperatur. Ist das Gesetz von Blagden richtig, so mufs eine Curve, deren Abscissen die c und deren Ordinaten die c/p sind, eine der Abscissenaxe parallele Gerade sein. Im Allgemeinen zeigen sich die entsprechenden Curven gekrümmt in der Nähe von 0^0 und ziemlich geradlinig bei niederen Temperaturen. — Wenn der geradlinige Theil parallel der Abscissenaxe verläuft, so kann man schliefsen, dafs der Stoff, da er dem Gesetze von Blagden folgt, sich in der Lösung in wasserfreiem Zustande befindet, und dafs die Gröfse seiner Molekeln durch die Verdünnung keine Aenderung erfährt. — Ist der geradlinige Theil ansteigend, d. h. nimmt die Erstarrungstemperatur schneller ab, als der Gehalt zunimmt, so ist der Stoff mit Wasser verbunden; die Menge desselben kann nach der Formel von Rüdorff gefunden werden. — Ist der geradlinige Theil absteigend, so läfst das (wie schon wiederholt ausgesprochen worden ist; *W. O.*) darauf schliefsen, dafs in der Lösung der Stoff eine mit zunehmender Verdünnung fortschreitende Zerlegung in einfachere Molekeln erfahre. Nimmt man an, dafs der Zerfall proportional der Erstarrungstemperatur sich ändere, so ergiebt sich für die Curve eine Gleichung ersten Grades, und die nach 0^0 verlängerte Gerade schneidet die Ordinatenaxe in einem Punkte, welche den Erniedrigungscoefficienten des völlig zerfallenen Stoffes angiebt. An den geradlinigen Theil der Curven schliefst sich in der Nähe von 0^0 ein krummliniger, welcher aufsteigend verläuft. Nach den eben entwickelten Vorstellungen kann er durch einen beginnenden chemischen oder physikalischen Zerfall der Stoffe erklärt werden. — Gemenge geben, wie schon Blagden fand, die Summe der Einzelerniedrigungen. Findet dies nicht statt, so läfst die Abweichung jedesmal auf eine Wechselwirkung zwischen den Stoffen schliefsen. Die Bestimmung der *molekularen* Erniedrigung, des Products des Erniedrigungscoefficienten mit dem Molekulargewicht, macht im ersten Falle keine Schwierigkeit, wo die Curve parallel der Abscissenaxe verläuft. In den beiden anderen Fällen erhält man den gesuchten Werth, wenn man den geradlinigen Theil der Curve

bis zur Ordinatenaxe verlängert, in der Ordinate für 0°. Auf diese Weise erhält man vier Gruppen, innerhalb welcher die molekularen Erniedrigungen übereinstimmende Werthe haben; dieselben sind: Organische Stoffe 19,2; Salze einwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 34,6; Salze einwerthiger Metalle mit zweibasischen Säuren 39,8; Salze zweiwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren 45,2.

Früher hatte Raoult statt dieser Zahlen die folgenden gegeben [1]): 18,5, 33,4, 40,0 und 45,0.

F. M. Raoult hat früher [2]) ein Gesetz aufgestellt, dafs eine Molekel eines Stoffes, gelöst in 100 Mol. eines anderen Stoffes, den *Erstarrungspunkt* desselben um etwa 0,62° herabdrückt. Er hat nun die Gültigkeit des Erstarrungsgesetzes auf *Thymol* und *Naphtalin* ausgedehnt [3]). Ersteres erstarrt bei 48,55°, letzteres bei 80,10°. Die molekulare Erniedrigung, welche organische Stoffe aller Art, sowie Metalloidchloride in Thymol hervorbrachten, war annähernd gleich und betrug im Mittel 92 (d. h. eine Molekel der Stoffe würde bei Voraussetzung der Proportionalität zwischen Menge und Erniedrigung des Erstarrungspunktes in 100 Thln. Thymol gelöst eine Erniedrigung von 92° veranlassen). Mit Naphtalin wurde eine molekulare Erniedrigung von 82° hervorgebracht. *Alkohole* und *Säuren* zeigten indessen nur einen halb so grofsen Werth, welchen Er für anormal hält. Dividirt man die Zahlen durch die resp. Molekulargewichte 150, resp. 128, so ergeben sich die Werthe 0,61° und 0,64°, so dafs hierdurch das allgemeine Gesetz bestätigt wird.

Ueber einige *thermodynamische Beziehungen* haben W. Ramsay und S. Young [4]) eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht. In einer früheren Abhandlung [5]) haben Sie bemerkt, dafs für einige nahe verwandte Stoffe die absoluten Temperaturen, bei welchen sie gleichen *Dampfdruck* besitzen, in nahezu constantem Verhältnifs stehen. Spätere Forschungen haben ergeben, dafs dies nur ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes ist,

---

1) Vgl. JB. f. 1885, 98. — 2) JB. f. 1882, 71. — 3) Compt. rend. 102, 1307. — 4) Phil. Mag. [5] 21, 33. — 5) JB. f. 1885, 147.

welches durch die Formel $R' = R + c(t' - t)$ dargestellt wird. Hierin ist R und R' das Verhältnifs der absoluten Temperaturen gleichen Dampfdruckes bei verschiedenen Drucken, t und t' sind die zugehörigen Temperaturen für einen der beiden Stoffe und c ist eine Constante, welche kleine positive oder negative Werthe hat, aber auch gleich Null werden kann. Der letzte Fall entspricht der früheren Beziehung. Beim Vergleich von Wasser mit Schwefelkohlenstoff wurde für c der Werth 0,0006568 erhalten, indem das Verhältnifs der absoluten Temperaturen gleichen Drucks von 0,8161 bis 0,8987 zwischen Drucken von 5 bis 500 cm Quecksilber wuchs. Die Temperaturen t und t' beziehen sich auf Wasser. Berechnet man nach der Formel die Temperaturen zurück, bei welchen Schwefelkohlenstoff gleichen Druck wie Wasser hat, so ergiebt sich als gröfste Abweichung (bei 500 cm) 0,4°. Nachstehend sind die Constanten c für andere Stoffe verzeichnet:

Wasser und *Aethylalkohol*	$c =$	0,0000962
Aethylalkohol und *Methylalkohol*	$c =$	0,0001603
Schwefelkohlenstoff und *Aethyläther*	$c =$	0,0001621
Schwefelkohlenstoff und *Aethylenbromid* . .	$c =$	0,0001185
Schwefelkohlenstoff und *Chloräthyl*	$c =$	0,0001050
Monochlorbenzol und Wasser	$c =$	0,000598
Monobrombenzol und Wasser	$c =$	0,000609
Anilin und Wasser	$c =$	0,000345
Salicylsäure-Methyläther und Wasser . . .	$c =$	0,000459
Monobromnaphtalin und Wasser	$c =$	0,000612
Schwefelkohlenstoff und *Schwefel*	$c =$	— 0,0006845
Schwefelkohlenstoff und *Aethylen*	$c =$	0,000274
Wasser und *Sauerstoff* [1])	$c =$	— 0,0003932
Alkohol und Sauerstoff	$c =$	— 0,00040075
Schwefel und Sauerstoff	$c =$	— 0,0001652
Essigsäure und Wasser	$c =$	0,0003186
Feste Essigsäure und Wasser	$c =$	— 0,000852

Die Beziehungen gelten nicht nur für Stoffe, welche unzersetzt verdampfen, sondern ebenso für dissociirende. So ist gefunden worden:

[1]) Nach Versuchen von Olszewski.

Stickstoffsuperoxyd und Wasser	$c = 0$
Chloralalkoholat und Wasser	$c = -$ 0,0005119
Chloralmethylalkoholat und Wasser	$c = -$ 0,0005392
Chlorammonium und Wasser	$c = -$ 0,0006667
Carbaminsaures Ammonium und Wasser . .	$c = -$ 0,000696

Diese Thatsache ist sehr bemerkenswerth. Quecksilber schlofs sich mit den von Regnault bestimmten Werthen nicht der Formel an; wohl aber gaben eigene Bestimmungen von Ramsay und Young eine gute Uebereinstimmung mit der Formel, so dafs Regnault's Zahlen in Zweifel gezogen werden.

In einer dritten Mittheilung[1]) geben Dieselben eine ähnliche Formel für die Gröfse $dp/dt.t$, das Product der Druckzunahme für einen Grad mit der absoluten Temperatur t. Bestimmt man für zwei *Flüssigkeiten* das Verhältnifs dieser Producte bei einem gegebenen Druck und nennt es R, so steht dieser Werth zu einem für einen anderen Druck berechneten analogen Werth R' in der Beziehung $R' = R + c(t' - t)$, welche der Form nach mit der früheren übereinstimmt. Nimmt man die absoluten Temperaturen als Ordinaten und die Werthe der Verhältnisse von $dp/dt.t$ zweier Flüssigkeiten zu Abscissen, so erhält man Punkte, die ersichtlich in einer Geraden liegen. Die mitgetheilten Tabellen, welche sich auf sieben Flüssigkeitspaare beziehen, zeigen eine ziemlich gute Uebereinstimmung zwischen Messung und Rechnung, die meist um weniger als ein Procent von einander verschieden sind.

Zu den vorstehenden Untersuchungen haben W. E. Ayrton und J. Perry[2]) Bemerkungen veröffentlicht, des Inhaltes, dafs erstens die verschiedenen, von Ramsay und Young aufgestellten Gesetze nicht von einander unabhängig, sondern verschiedene Ausdrücke derselben Beziehung seien, und dafs zweitens diese Beziehung mit der Erfahrung im Widerspruche stehe. Insbesondere gebe die als unrichtig erkannte Regel von Dalton, dafs gleichen Druckunterschieden gleiche Temperaturunterschiede entsprechen, viel genauere Resultate, als die Formeln der Genannten.

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 135. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 255.

Auf diese Bemerkungen von Ayrton und Perry antworten W. Ramsay und S. Young[1]) in einer vierten Abhandlung, dafs dieselben sich auf die in ihrer ersten Mittheilung[2]) veröffentlichte Formel beziehen, welche nur für nahe verwandte Stoffe Geltung habe. Ihre später gegebenen allgemein gültigen Formeln (S. 198) würden dagegen von dieser Kritik nicht betroffen.

Ferner zeigen Sie, dafs eine von Unwin[3]) vorgeschlagene Formel $\frac{t^{n+1}}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = Const.$ sich mit der Erfahrung ziemlich gut in Uebereinstimmung bringen läfst und bestimmen Sie n für 15 Stoffe. Dieselben sind von Stoff zu Stoff nicht sehr verschieden und bewegen sich zwischen 1,15 und 1,52.

Eine fünfte Abhandlung von W. Ramsay und S. Young über denselben Gegenstand[4]) bezieht sich auf die Messungen der *Dampfdrucke* von *Fettsäureestern*, welche Schumann[5]) ausgeführt hat. Für diese nahe verwandten Stoffe finden Sie Ihr erstes Gesetz bestätigt, dafs die *absoluten Temperaturen* gleicher Dampfdrucke in constantem Verhältnifs stehen. Indem Sie für 27 verschiedene Ester diese Verhältnisse gegen *Aethylacetat*, welches Sie als Normalsubstanz annehmen, für die Drucke von 130, 76 und 20 cm berechnen, aus diesen Zahlen das Mittel nehmen, und daraus wieder die zugehörigen Temperaturen zurückberechnen, erhalten Sie einmal eine Abweichung von 0,7°, einige Male 0,5°, und sonst lediglich kleinere Unterschiede. Dieselben zeigen schliefslich, dafs auf Grund dieser Beziehung die Bestimmung des *Siedepunkts* bei gewöhnlichem Druck eines derartigen Esters genügt, um die zu jedem anderen zwischen 20 und 130 cm belegenen Drucke gehörige Siedetemperatur zu berechnen, wobei entweder der Dampfdruck des Wassers oder der eines der Ester bei allen Temperaturen als gegeben angenommen wird.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker[6]) wenden sich in einer Bemerkung über die *Beziehung zwischen dem kritischen Punkt und der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten* gegen die Art der

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 32. — [2]) JB. f. 1885, 147. — [3]) Phil. Mag. [5] 21, 299. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 37. — [5]) JB. f. 1881, 61. — [6]) Phil. Mag. [5] 21, 431.

Benutzung derselben durch Bartoli und Stracciati[1]). Sie haben Ihre Formel auf Grundlage des von Mendelejeff[2]) gegebenen Ausdehnungsgesetzes $v_t = 1/(1 - kt)$ entwickelt, welches im Allgemeinen die Wärmeausdehnung gut darstellt, in der Nähe des Siedepunktes aber Abweichungen zeigt, indem k einen gröfseren Werth annimmt. Da nun $1/(1 - kt) = 1 + kt + k^2t^2 + k^3t^3 + \ldots$, so beanspruchen Bartoli und Stracciati, dafs die Constanten der Interpolationsformeln $v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots$, deren sich Kopp und andere Autoren bedient haben, die Beziehung $b = a_2$, $c = a_3$ erfüllen, was nicht stattfindet. Dem gegenüber betonen Thorpe und Rücker, dafs man innerhalb der Versuchsfehler die Volume durch Formeln dieser Art ausdrücken könne, deren Constanten ganz verschiedene Werthe haben, die Beziehung braucht also in der zufällig benutzten Formel nicht erfüllt zu sein. Das Gesetz von Mendelejeff sei eine Annäherung, wie das von Boyle, und bedürfe in der Nähe des Siedepunktes und darüber hinaus einer Correction. Wenn daher Bartoli und Stracciati aus der Formel der Autoren $T_c = \frac{T V_t - 273}{a(V_t - 1)}$, worin T_c die kritische Temperatur, V_t das Volum bei t^0 und a eine Constante ist, die nahezu den Werth zwei hat in Bezug auf Wasser bei 200° und andere weit über ihren Siedepunkt erhitzte Flüssigkeiten falsche Resultate erhalten, so liegt das daran, dafs sie die Formel unter Bedingungen anwenden, unter welchen Thorpe und Rücker sie als nicht gültig selbst bezeichnet haben.

C. Vincent und J. Chappuis[3]) haben die *kritischen Temperaturen und Drucke* einiger *Dämpfe* bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt die kritischen Temperaturen, die Siedetemperaturen bei gewöhnlichem Druck und den Unterschied beider

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorwasserstoff, HCl	51,5°	— 35°	86,5
Chlormethyl, CH_3Cl	141,5°	— 23,7°	165,2
Chloräthyl, C_2H_5Cl	182,5°	+ 12,5°	170

[1]) JB. f. 1885, 157; auch Ann. chim. phys. [6] 7, 384. — [2]) JB. f. 1884, 98 f. — [3]) Compt. rend. 103, 379; Ann. Phys. Beibl. 10, 478.

	Krit. Temperatur	Siedepunkt	Unterschied
Chlorpropyl, C_3H_7Cl	221°	+ 46,5°	174,5
Ammoniak, NH_3	131°	— 38°5	168,5
Methylamin, NH_2CH_3	155°	— 2°	157
Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$	163°	+ 8°	155
Trimethylamin, $N(CH_3)_3$	160,5°	+ 9,3°	151,2
Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$	177°	+ 18,5°	158,2
Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$	216°	+ 57°	159
Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$	259°	+ 89°	170
Propylamin, $NH_2(C_3H_7)$	218°	+ 49°	169
Dipropylamin, $NH(C_3H_7)_2$	277°	+ 97,4°	179,6

Der Unterschied ist nicht constant, ebensowenig haben isomere Verbindungen dieselbe kritische Temperatur.

Kritische Drucke.

	P	T	$\frac{273 + T}{P}$
Chlorwasserstoff	93	51,5	3,4
Chlormethyl	76	141,5	5,7
Chloräthyl	54	182,5	8,4
Chlorpropyl	49	221	10
Ammoniak	113	131	3,6
Methylamin	72	155	5,9
Dimethylamin	56	163	7,9
Trimethylamin	41	160,5	10,5
Aethylamin	66	177	6,8
Diäthylamin	40	216	12,2
Triäthylamin	30	259	17,4
Propylamin	50	218	9,8
Dipropylamin	31	277	17,7

Das Verhältnifs der absoluten kritischen Temperatur zum kritischen Druck nimmt regelmäfsig mit der Zusammengesetztheit der Molekel zu. Die kritischen Drucke isomerer Verbindungen sind nicht gleich.

W. Ramsay und S. Young [1]) beantworten die Frage: Ergeben die statistische und die dynamische Methode der *Dampfspannkraftsmessung* verschiedene Resultate? in verneinendem Sinne, im Gegensatze zu G. A. F. Kahlbaum [2]), welcher eine Verschiedenheit behauptet. Sie theilen zu diesem Zweck Messungen an sehr vollkommen gereinigter *Essigsäure* mit, welche zwischen

[1]) Ber. 1886, 69. — [2]) JB. f. 1884, 186 ff., f. 1885, 149 u. dieser JB., S. 195.

Drucken von 8,5 bis 188 mm keine Verschiedenheiten der nach beiden Methoden bestimmten Dampfdruckwerthe erkennen lassen. Sie sind der Meinung, dafs die Resultate von Kahlbaum sich zum Theil durch Ueberhitzung des Dampfes erklären lassen.

J. W. Mallet[1]) berichtet über *explosives Eis*, welches durch Gefrieren von mit Kohlendioxyd gesättigtem destillirtem Wasser entstanden war, und welches, in einen warmen Raum gebracht, unter starkem Geräusch hasel- bis wallnufsgrofse Stücke abschleuderte. Das Verhalten erinnert ganz an das des Quarzes von Branchville, Connecticut, dessen explosive Eigenschaften gleichfalls durch stark verdichtete, theilweise flüssige Kohlensäure verursacht sind. Das Eis war ziemlich klar, doch liefsen sich darin Inhomogenitäten erkennen, die von äufserst kleinen Kohlensäuretröpfchen oder -bläschen herrührten.

W. Ramsay und S. Young[2]) haben *die thermischen Eigenschaften des Aethyläthers* studirt, und zwar die Flüssigkeitsausdehnung, den Dampfdruck, die Zusammendrückbarkeit im flüssigen und gasförmigen Zustande bestimmt, woraus sich die Dichten des gesättigten Dampfes und die Verdampfungswärmen durch Rechnung finden liefsen. In dieser vorläufigen Notiz wird auf eine spätere ausführliche Abhandlung verwiesen; inzwischen wird mitgetheilt, dafs der Aetherdampf bis 0° hinunter eine abnorme, d. h. zu grofse *Dichte* hat, die sich aber der normalen nähert. Die scheinbare kritische Temperatur des Aethers ist 194,0°, der kritische Druck beträgt 27060 mm Quecksilber oder 35,61 atm., und 1 g Aether nimmt bei 180° den Raum von 3,60 bis 4 ccm ein.

G. P. Grimaldi[3]) hat eine Prüfung der Formel von van der Waals[4]) für *Thiophen* vorgenommen. Die Constanten der fraglichen Formel, welche bekanntlich die Gestalt $(p + a/v^2)(v - b) = RT$ hat, sind von R. Schiff[5]) zu $a = 0{,}0365$ und $b = 0{,}00496$ bestimmt worden. Grimaldi berechnet aus der von Schiff bestimmten Wärmeausdehnung mit Hülfe der entsprechenden Werthe für v die Constante R und findet sie mit

---

[1]) Chem. News 53, 304. — [2]) Proc. Roy. Soc. 40, 381. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 63. — [4]) JB. f. 1880, 61 f. — [5]) JB. f. 1885, 1180.

steigender Temperatur (zwischen 0° und 80° C.) von 0,00377 bis 0,00318 abnehmend. Ebenso nehmen die Werthe des inneren Druckes a/v^2 mit steigender Temperatur ab. Daraus zieht Er den (übrigens schon von van der Waals selbst betonten) Schlufs, dafs auf Flüssigkeiten die fragliche Gleichung sich nicht streng anwenden läfst, und constatirt, dafs in Uebereinstimmung mit einer Annahme von Clausius der innere Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Constanten a und b glaubt Er die Abweichung nicht zuschreiben zu dürfen.

R. Schiff[1]) hat *Verdampfungswärmen homologer Kohlenstoffverbindungen* mittelst einer einfachen und zweckentsprechenden Vorrichtung gemessen, deren ohne Zeichnung nicht gut deutlich zu machende Anordnung in der Abhandlung nachgesehen werden mufs. Seine Ergebnisse fafst Er in der nachfolgenden Tabelle zusammen.

	t	B	r	$\frac{Mr}{T}$
Aethylformiat, $C_3H_6O_2$	53,5	753,3	92,2 92,1	20,8
Methylacetat, „	57,3	757,4	94,0 93,9	21,0
Aethylacetat, $C_4H_8O_2$	77,0	759,8	83,0 83,1	20,8
Methylpropionat, „	80,0	760,3	84,2 84,1	20,9
Propylformiat, „	81,2	759,8	85,2 85,3	21,1
Methylisobutyrat, $C_5H_{10}O$ . . .	92,5	756,5	75,5	21,0
Isobutylformiat, „	98,0	758,9	77,0	21,1
Aethylpropionat, „	98,7	761,8	77,1 77,2	21,0
Propylacetat, „	102,3	759,9	77,3 77,3	20,9
Methylbutyrat, „	102,3	759,8	77,3 77,2	20,9
Aethylisobutyrat, $C_2H_{12}O_2$ . . .	110,0	757,9	69,2 69,2	20,9
Methylvalerat, „ . . .	116,3	758,3	69,9 70,0	20,9
Isobutylacetat, „ . . .	116,8	761,3	69,9	20,8
Aethylbutyrat, „ . . .	119,0	750,5	71,5	20,9
Propylpropionat, „ . . .	122,6	758,6	71,6 71,4	20,9
Isoamylformiat, „ . . .	124,0	759,3	71,7 71,6	20,8
Propylisobutyrat, $C_7H_{14}O_2$ . . .	134,0	759,1	63,9 63,9	20,4
Aethylvalerat, „ . . .	134,0	757,9	64,6 64,7	20,6
Isobutylpropionat, „ . . .	136,8	760,3	66,0	20,9
Isoamylacetat, „ . . .	142,0	756,5	66,3 66,4	20,7
Propylbutyrat, „ . . .	143,6	761,4	66,2	20,6

[1]) Ann. Chem. 234, 338.

	t	B	r		$\frac{Mr}{T}$
Isobutylisobutyrat, $C_8H_{16}O_2$ . . .	148,6	760,3	60,0	59,9	20,4
Propylvalerat, „ . . .	155,5	758,2	61,1	61,3	20,5
Isobutylbutyrat, „ . . .	156,7	756,4	61,9		20,7
Isoamylpropionat, „ . . .	160,5	754,5	63,0	63,1	20,9
Isoamylisobutyrat, $C_9H_{18}O_2$ . . .	168,0	757,7	57,6	57,7	20,6
Isobutylvalerat, „ . . .	169,0	760,4	58,0	57,7	20,6
Isoamylbutyrat, „ . . .	178,0	761,0	59,3	59,5	20,7
Isoamylvalerat, $C_{10}H_{20}O_2$	187,5	763,3	56,1	56,3	20,9
Benzol, C_6H_6	80,35	765,1	93,4	93,5	20,6
Toluol, C_7H_8	110,8	765,4	83,4	83,7	20,0
Aethylbenzol, C_8H_{10}	134,7	756,8	76,5	76,3	20,0
m-Xylol, „	139,9	766,2	78,3	78,2	20,0
Propylbenzol, C_9H_{12}	157,2	754,0	71,7	71,8	20,0
Mesitylen, „	162,7	757,3	71,8	71,7	19,8
Pseudocumol, „	168,0	763,8	72,8	72,8	19,8
Cymol, „	175,0	751,6	66,2	66,4	19,8

Unter t stehen die Siedetemperaturen bei dem Barometerstand B; r sind die Verdampfungswärmen. Die letzte Spalte entspricht einer von Trouton[1]) aufgestellten Beziehung, nach welcher die molekulare *Verdampfungswärme* Mr proportional der absoluten Temperatur des *Siedepunktes* ist; dieselbe bestätigt sich mit grofser Annäherung. Aus der bekannten Gleichung $r = AT(u - u')dp/dT$, worin $A = 1/425$, u das Volum des Dampfes, u' das der Flüssigkeit ist, folgt, wenn u' vernachlässigt und $u = \frac{1}{273} \cdot \frac{p_0 T}{p . D_0 M}$ gesetzt wird (D_0 = spec. Gewicht des Wasserstoffs bei p_0 und 0°, T = absolute Temperatur, M = Molekulargewicht):

$$\frac{Mr}{T} = \frac{A}{273 D_0} T \frac{dp}{dT},$$

und da das erste Glied constant ist, ist es auch das zweite.

Eine Aufstellung von de Heen[2]), nach welcher die molekulare Verdampfungswärme umgekehrt proportional dem Ausdehnungscoefficienten der Flüssigkeit bei 0° sein soll, erweist sich ziemlich gut mit der Erfahrung übereinstimmend. Daraus folgt

[1]) JB. f. 1884. 200. — [2]) JB. f. 1884, 167.

weiter, dass der erwähnte Ausdehnungscoefficient auch der absoluten Siedetemperatur (bei gewöhnlichem Druck) umgekehrt proportional ist. Dies gilt aber nur innerhalb noch verwandter Stoffe derselben Gruppe, und läfst sich nicht verallgemeinern.

F. Meifsner [1]) hat die beim Benetzen *pulverförmiger Körper* auftretende *Wärmetönung* zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Es ergab sich regelmäfsig eine Erwärmung als Folge der Benetzung, unabhängig von der Natur und Temperatur des Pulvers und der Flüssigkeit; der Betrag derselben war aber ziemlich ungleichförmig, selbst bei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen. Es wurde benetzt: *Kieselsäure* mit Wasser, Benzol, Amyl- und Aethylalkohol; *Stärke*, *Schmirgel* und *Magnesia* mit Wasser; *Magnesia* mit Benzol. Von diesen Stoffen gab Kieselsäure bei weitem die stärkste Wärmeentwickelung; die anderen Pulver viel weniger. Mit Glaspulver konnte keine Erwärmung beobachtet werden. — Bei der Anwendung von Wasser machte es keinen Unterschied, ob die Benetzung unterhalb oder oberhalb des Dichtemaximums (+ 4°) ausgeführt wurde. Eine Wiederholung der Versuche mit dem Eiscalorimeter führte gleichfalls zu keinen allgemeinen Beziehungen. Durch die gröfsere Empfindlichkeit der Methode könnten Erwärmungen auch beim Glaspulver nachgewiesen werden. Bei der Zusammenfassung der Resultate erörtert Meifsner die verschiedenen Möglichkeiten der Erklärung, schliefst sowohl die durch Reibung, als durch Verdichtung, als durch chemische Vorgänge aus und stellt eine solche durch Quellung als zweifelhaft hin. Als letzte Möglichkeit erscheint Ihm ein physikalisch-chemischer Procefs, durch welchen potentielle *Molekularenergie* in *Wärme* übergeht, und der sich auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und festem Körper beschränkt.

Ueber die *Absorption des Chlors durch Kohle* und über dessen Verbindung mit Wasserstoff haben Berthelot und Guntz [2]) einige thermochemische Versuche angestellt. Veranlassung dazu bot eine Mittheilung von Melsens, nach welcher eine mit Chlor gesättigte Holzkohle in einem Wassersoffstrome Chlor-

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 114. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 138.

wasserstoff unter starker Wärmeabsorption bildet. Es wurde zuerst Bäckerkohle im Chlorstrome ausgeglüht und dann im Calorimeter mit Chlor behandelt. Die Condensationswärme betrug 6780 cal. für ein Atom Chlor, etwa doppelt so viel, als die Verdampfungswärme des Broms und Jods. Da die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs 22000 cal. beträgt, erklärt die Condensation nicht die von Melsen's beobachtete Wärmeabsorption. Letztere hat ihren Grund darin, dafs durch den Wasserstoffstrom eine grofse Menge Chlor aus der Kohle verdrängt wird, wodurch die Condensationswärme desselben wieder gebunden wird. Auf 1 Mol. Cl enthielt das austretende Gas etwa 7 At. Cl, woraus sich eine *Wärmeabsorption* von etwa = 32400 cal. berechnet.

A. Schrauf[1]) hat die *thermischen Constanten des Schwefels*, d. h. den Einflufs der Temperatur auf die Axen- und Winkelverhältnisse der rhombischen Schwefelkrystalle, einem sehr eingehenden Studium unterworfen. Ein Auszug der 56 Seiten langen Abhandlung ist nicht ausführbar; der Inhalt derselben wird aus dem folgenden Satze klar werden: „Das wichtigste Ergebnifs.... besteht in der Erkennung des Satzes, dafs bei Grundstoffen ein multiples Verhältnifs zwischen den Zahlen der Parameter und deren Increment, dem Ausdehnungscoefficienten, besteht.“

Von A. Joly[2]) ist eine *thermochemische Untersuchung der Unterphosphorsäure* ausgeführt worden. Der Autor betrachtet dieselbe als zweibasische Säure und die Zahlen beziehen sich daher auf die Molekulargröfse H_2PO_3. Die *Lösungswärme* der krystallisirten Säure, $H_2PO_3 . H_2O$, ist — 1100 cal., die der überschmolzenen 3300, so dafs die *Schmelzwärme* — 4400 cal. beträgt. Die normale Säure H_2PO_3 löst sich mit 3850 cal., für die Bildung des *Hydrats* aus fester Säure und festem Wasser folgt daher 3500 cal. Bei der Neutralisation mit Natron wurde erhalten:

1/2	Aeq.	Natron	7570	cal.,	für je	1/2 Aeq.	7570
1	„	„	15050	„	„	„	7480
1 1/2	„	„	21360	„	„	„	6310
2	„	„	27110	„	„	„	5750
3	„	„	27650	„	„	„	—

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 321. — [2]) Compt. rend. 102, 259.

Mit 2 Aeq. Natron hört die Wirkung fast vollständig auf. Die etwas grofsen Werthe der *Neutralisationswärme* schliefsen sich den bei den anderen Säuren des Phosphors und Arsens beobachteten an.

Berthelot[1]) hat thermochemische Untersuchungen über die *Phosphate* im Anschlufs an frühere[2]) Untersuchungen ausgeführt. *Trinatriumphosphat* gab mit *Chlorammonium* folgende *Wärmetönungen*:

$Na_3PO_4 + 3\,NH_4Cl$ . . . . — 5960 cal.
$Na_3PO_4 + 2\,NH_4Cl$ . . . . — 5630 „
$Na_3PO_4 + 1\,NH_4Cl$ . . . . — 4840 „
$Na_3PO_4 + \frac{1}{2}NH_4Cl$ . . . . — 2620 „

Die Wirkung rührt daher, dafs sich Chlornatrium und Ammoniumphosphat bildet; das letztere wird stark durch das Lösungswasser zerlegt. Trinatriumphosphat und *Magnesiumsulfat* geben zuerst einen amorphen Niederschlag, der nach fünf bis sechs Minuten krystallinisch wird; die Wärmetönungen sind:

$Na_3PO_4 + 1\frac{1}{2}MgSO_4$ . . . . . . — 4860 cal.
Später + 12980 „
Summe + 8120 cal.

Mit *Chlormagnesium* wird — 4440 und + 12180 cal., Summe 7740 cal., beobachtet. Somit ist die Neutralisationswärme von *Magnesiumhydroxyd* mit gelöster Phosphorsäure (zu $Mg_3P_2O_8$) gleich 57800 cal. für das amorphe, 83000 cal. für das krystallinische Salz.

Mit gewöhnlichem Natriumphosphat wurde gefunden:

$Na_2HPO_4 + MgSO_4$ . . . . . . — 790 cal.
Später + 1800 „
Summe + 1010 cal.

Die Neutralisationswärme von *Magnesiumphosphat*[3]) ist daher 25300 cal. und 27100 cal., je nach dem Zustande des Salzes. Mit Trinatriumphosphat und *Chlorbaryum* wurde bei der Bildung des amorphen Salzes keine Wärmetönung beobachtet; die Krystallisation entwickelt 32320 cal. (für $Ba_3P_2O_8$); die Neutralisationswärme wird

[1]) Compt. rend. **103**, 911. — [2]) JB. f. 1875, 69. — [3]) $MgHPO_4$.

68400 und 100800 cal. *Chlorstrontium* giebt mit Na_3PO_4 — 1760 cal. für das amorphe, 14180 cal. für das krystallisirte Salz. Die *Neutralisationswärme* ist 65400 und 97400 cal. für $Sr_3P_2O_8$. *Chlorcalcium* liefs nur das amorphe Phosphat entstehen, dessen Neutralisationswärme 64000 cal. ist. *Chlormangan* gab mit Na_3PO_4 — 4970 cal. für den amorphen Niederschlag, die Krystallisation entwickelt 3270 cal., Summe — 1700 cal., oder für $Mn_3P_2O_8$ — 3400 cal. Die Neutralisationswärme ist 45800 cal. für das amorphe, 52400 cal. für das krystallisirte Salz. Berthelot ist der Meinung, dafs der Umwandlung der amorphen Salze in krystallinische eine entsprechende Aenderung in der Constitution der Phosphate parallel gehe, indem die „alkoholische“ Function der Säurehydroxyde in eine andere übergehe, welche der der normalen dreibasischen Säuren entspreche.

A. Joly [1]) hat die Erscheinungen bei der Fällung *zweiwerthiger Metallchloride*, mit gewöhnlichem *phosphorsaurem Natron*, Na_2HPO_4, eingehender untersucht. Es entstehen zunächst amorphe Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche in kürzerer oder längerer Frist krystallinisch werden und dann der Formel $MeHPO_4 . nH_2O$ entsprechen. Mit *Chlorcalcium* werden zunächst —2920, alsdann beim Krystallinischwerden + 2870 cal. beobachtet, so dafs die Gesammtwirkung fast Null ist; daraus ergiebt sich die Neutralisations- und *Präcipitationswärme* der entstandenen Verbindung $CaHPO_4 . 2H_2O$, bezogen auf die gelösten Componenten, gleich 26900 cal. Mit *Chlorbaryum* sind die Wärmetönungen 0 und 1210 cal., woraus die *Neutralisationswärme* 27800 folgt. *Arsensaures Natrium* giebt mit Chlorbaryum — 100 und + 600 cal., woraus die Neutralisationswärme der Verbindung sich zu 28400 cal. ergiebt. *Chlorstrontium* und phosphorsaures Natron lassen drei Phasen erkennen, denen die Wärmetönungen — 1860, + 5950 und — 5920 cal. entsprechen. Die Neutralisationswärme der krystallisirten Verbindung $SrHPO_4 . 2H_2O$ ist demnach 25200 cal. Mit *Manganchlorid* konnte eine krystallinische Verbindung im Calorimeter nicht

---

[1]) Compt. rend. 103, 1197.

vollständig erhalten werden; die Wärmetönung war — 3410 cal. *Saures unterphosphorsaures Natrium*, $Na_2H_2P_2O_6$, gab mit Chlorbaryum zuerst einen schleimigen Niederschlag ohne Wärmeentwickelung; dasselbe krystallisirte alsbald zu dem entsprechenden *Barytsalz*, $BaH_2P_2O_6 . 2H_2O$, unter Entwickelung von 4760 cal., so daſs die Neutralisationswärme desselben 56400 cal. beträgt.

Berthelot hat [1]) die *thermischen Verhältnisse des Schwefelantimons* untersucht. Als Ausgangspunkt diente das Antimonchlorid, dessen Bildungswärme nach Thomson [2]) 91400 cal. beträgt. Dasselbe wurde in einer wässerigen Lösung von Weinsäure gelöst, wobei sich 13940 cal. entwickelten, und dann mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuſs gefällt, was 16130 cal. gab. Daraus berechnet sich die *Bildungswärme* des Schwefelantimons, Sb_2S_3, zu 34200 cal. Eine naheliegende Zahl, 34000 cal., ergab sich bei Anwendung einer salzsauren Lösung von Antimonchlorid. Bei der partiellen Fällung der letzteren durch ungenügenden Schwefelwasserstoff zeigen sich unregelmäſsige Wärmewirkungen, welche auf die Bildung von Chlorosulfiden des Antimons zurückzuführen sind. Auch läſst sich die Existenz eines *Antimonsulfhydrats* oder der *sulfantimonigen Säure* vermuthen, da eine Lösung von Schwefelwasserstoff, welcher man tropfenweise Antimonlösung zusetzt, die ersten Antheile des Schwefelantimons wieder zu einer farblosen Flüssigkeit löst. Ebenso sucht Berthelot die Bildung einer *Chlorantimon-Chlorwasserstoff*verbindung wahrscheinlich zu machen. Die Einwirkung von Schwefelnatrium auf Chlorantimon, $SbCl_3 + 3Na_2S = Na_3SbS_3 + 3NaCl$, entwickelt je nach der Concentration 69000 bis 62000 cal. Die Zersetzung der erhaltenen Lösung mit 3 HCl, wodurch Schwefelantimon gefällt wurde, gab 18120 bis 18590 cal., woraus sich für die Reaction $Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$ eine Wärmetönung von 2×11200 cal. berechnet. — In einer zweiten Mittheilung [3]) beschäftigte sich Derselbe mit den *mehrfachen Zuständen des Schwefelantimons*. Durch Auflösen von feingepulvertem krystallisirtem Antimonglanz in Schwefelnatrium erhielt Er 2×10600 cal., nahe übereinstim-

[1]) Compt. rend. 102, 22. — [2]) JB. f. 1883, 156 f. — [3]) Compt. rend. 102, 84.

mend mit der für orangefarbenes Schwefelantimon erhaltenen Zahl 2 × 11 200. Auch ergab sich durch Behandeln von Antimonglanz mit Schwefelnatrium und nachmaliges Zersetzen der Lösung mit Salzsäure, dafs bei der Umwandlung des grauen Sulfids in orangefarbenes keine merkliche Wärmetönung erfolgt.

Ferner äufsert sich Derselbe über die *reciproken Wirkungen und Gleichgewichtszustände zwischen Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Antimonsalzen.* In Abwesenheit von Wasser entwickelt die Zerlegung von *Schwefelantimon* durch Chlorwasserstoff 15 300 cal., in Gegenwart von viel Wasser wird umgekehrt Chlorantimon durch Schwefelwasserstoff unter Entwickelung von 30 100 cal. umgewandelt. Auf Grundlage dieser Zahlen entwickelt Berthelot in bekannter Weise Sein „Gesetz der gröfsten Arbeit“ [1]), indem Er für die Gleichgewichtszustände die intermediären Verbindungen, Chlorosulfide und Hydrochloride des Antimons, heranzieht. Doch zeigt sich insofern eine Concession an die bisher von Ihm eifrig bekämpfte Theorie der Massenwirkung, als er Sein Gesetz nur noch im Grofsen und Ganzen gelten lassen will, und für die Grenz- und Uebergangszustände besondere Verhältnisse zugiebt.

Joannis [2]) hat *thermochemische Unterschiede des Kupferoxyds* festgestellt, je nachdem dasselbe bei niederer oder höherer Temperatur hergestellt wurde. Durch Kochen einer ammoniakalischen Kupferlösung (eau céleste) erhält man Kupferoxyd in Form wasserhaltiger Blättchen, die selbst bei 440° ihr Wasser nur langsam verlieren. Es wurde einerseits dieses Oxyd, andererseits ein durch heftiges Glühen von Kupfernitrat oder -sulfat erhaltenes Oxyd angewendet, welches mittelst einer Lösung von Jodammonium in Salzsäure in Kupferjodür (unter Abscheidung von Jod) übergeführt wurde. Dabei gab das Oxyd aus dem Sulfat 16 060, das aus dem Nitrat 16 180, das bei niederer Temperatur erhaltene dagegen 18 220 cal., so dafs ein Unterschied von über 2000 cal. vorliegt. Ob das stark geglühte Oxyd frei von Oxydul war, scheint nicht untersucht worden zu sein (*W. O.*). Der Wassergehalt des bei niederen Temperaturen erhaltenen

---

[1]) JB. f. 1875, 93. — [2]) Compt. rend. 102, 1161.

Kupferoxyds scheint Ihm chemisch gebunden zu sein, da es die Wärmeentwickelung bei der Auflösung verkleinert, somit unter Freiwerden von Wärme gebunden ist.

P. Sabatier[1]) theilt einige *thermische Angaben über Chromate* mit. Die *Lösungswärme* der *Chromsäure* ist 1900 cal., die *Neutralisationswärme:* $KOH + CrO_3$ ist 13500 cal., $2KOH + CrO_3$ giebt 25400 cal. Die Ueberführung des Dichromats in normales durch Kali giebt demnach 11900 cal.; der Versuch gab 11500, das Mittel ist 11700 cal. Neutrales *Ammoniumchromat* löst sich mit — 5800 cal., *Kaliumdichromat* giebt mit Ammoniak 10600 cal. für ein Aequivalent NH_3; ein Ueberschufs von Ammoniak entwickelt noch weiter 300 cal. Die Lösung giebt beim Verdunsten ein *Doppelsalz*, KNH_4CrO_4, dessen Lösungswärme —5300 cal. beträgt. Die Verbindung des Ammoniaks mit dem festen Dichromat würde 2 × 15500 cal. entwickeln ($K_2Cr_2O_7 + 2NH_3 + H_2O = 2KNH_4CrO_4$), die der neutralen Chromate erfolgt ohne Wärmetönung. Sabatier meint, das Doppelsalz lasse sich als Ammoniaksalz des Kaliumdichromats, welches wie eine Säure wirkt, auffassen.

A. V. E. Young[2]) hat eine *thermochemische Analyse der Reaction zwischen Alaun und Kalihydrat* ausgeführt. Bei der Einwirkung zunehmender Mengen von Kali auf eine Lösung von Alaun wurden folgende Wärmeentwickelungen *H* beobachtet:

$$Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + n KOH:$$

n	0,5	1,0	1,5	2,5	4,5	4,8	5,12	5,5	6,0	6,5	7,0	10,0
H	2850	5720	8090	13580	24420	25790	28390	30140	30660	30830	29590	29270
$\frac{H}{n}$	5690	5720	5390	5430	5430	5370	5550	5480	5110	4740	4230	2930

Ein Niederschlag beginnt zwischen $n = 1,0$ und 1,5 zu erscheinen, und 8,13 Mol. KOH lösen ihn völlig wieder auf. Aus der letzten Spalte ergiebt sich, dafs die auf 1 Mol. KOH berechnete Wärmemenge anfangs etwa 5700 cal. beträgt, bald auf 5430 cal. fällt, und in der Nähe dieses Werthes bis $n = 5,5$ ver-

[1]) Compt. rend. 103, 267. — [2]) Am. Chem. J. 8, 23.

weilt, wo die Zersetzung nach der Gleichung $Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 6KOH = Al_2(OH)_6 + 4K_2SO_4$ abgeschlossen sein müfste. Ein weiterer Zusatz von Kali bringt aber eine weitere, geringere Wärmeentwickelung hervor, während Thonerde in Lösung geht.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine mit 10 Mol. KOH versetzte Lösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Zahlen sind:

$$[Al_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 + 10KOH] + nH_2SO_4:$$

n	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,20	3,00
H	14680	21830	30050	47330	63550	69280	85070
$\frac{H}{n}$	29360	29100	30050	31600	31770	31490	28360

Zwischen $n = 0,75$ und 1 begann die Fällung.

Den thermischen Messungen gingen analytische Untersuchungen parallel, welche ergaben, dafs die Niederschläge basische Sulfate sind, wenn bis 7 Mol. KOH auf 1 Mol. Alaun wirken, bei mehr Kali ist keine Schwefelsäure mehr im Niederschlag vorhanden. Ferner ergab sich, dafs in beiden Versuchsreihen bei gleichen Verhältnissen der Stoffe identische Niederschläge erhalten wurden, gleichgültig, ob Kali zur sauren Alaunlösung, oder Schwefelsäure zur alkalischen Alaunlösung kam. — Young hat ferner den Einflufs der Temperatur und Verdünnung auf das entstehende *Gleichgewicht* untersucht, wobei sich ergab, dafs bei steigender Temperatur weniger Schwefelsäure in den Niederschlag ging; in gleicher Weise wirkt die Verdünnung. Die Menge der gefällten Thonerde blieb in allen Fällen annähernd dieselbe. Er führt schliefslich aus, dafs die Fällung des Alauns durch Kali ein sehr verwickelter Vorgang, und keineswegs geeignet sei, die Bildungswärme der Thonerdeverbindungen darauf zu begründen, wie von J. Thomsen [1]) geschehen ist.

Berthelot [2]) hat die Reactionen zwischen *Ammoniak und Magnesiasalzen* thermochemisch untersucht. *Magnesiumsulfat* entwickelt mit der äquivalenten Natronmenge + 180 cal., doch ändert der entstandene Niederschlag allmählich seine Beschaffenheit, wodurch die Wärmeentwickelung auf 1140 cal. steigt. Somit

[1]) JB. f. 1871, 102. — [2]) Compt. rend. 103, 844.

ist die *Neutralisationswärme* 31200 oder 30200 cal., je nachdem man sie auf den ersten oder zweiten Zustand bezieht. *Chlormagnesium* giebt mit Natron — 320 cal., worauf sich wieder + 320 cal. entwickeln, so dafs das Gesammtergebnifs Null ist. Somit müfste Ammoniak das Sulfat mit — 3000 cal. fällen, wenn die Reaction vollständig wäre. Statt dessen sind nur — 240 cal. beobachtet worden; die Nebenreactionen haben somit 2760 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wurden — 480 cal. beobachtet, so dafs für die Nebenreactionen etwa 2200 cal. kommen. Setzt man zu Magnesiumsulfat die äquivalente Menge Chlorammonium, so entwickeln sich 320 cal. Ein Zusatz der entsprechenden Ammoniakmenge giebt 260 cal., so dafs im Ganzen 580 cal. frei werden. Chlormagnesium giebt mit Ammoniak — 480 cal., auf Zusatz von Chlorammonium + 560 cal.; Summe + 80 cal. Die Flüssigkeit wird klar. Magnesiumsulfat mit Natron giebt 1140 cal.; fügt man Ammoniak hinzu, so löst sich der Niederschlag gröfstentheils auf, ohne dafs eine Wärmetönung stattfindet. Setzt man umgekehrt erst Ammoniak zu Magnesiumsulfat, so werden — 240 cal. gebunden; Natron giebt darauf 2140 cal.; Summe 1900 cal. Den Unterschied schreibt Er der abweichenden Beschaffenheit des nachgebliebenen Niederschlages zu. Magnesiumsulfat giebt mit Chlorammonium 240 cal., und auf Zusatz von Natron noch 3400 cal.; Summe 3640 cal. Es bleibt ein geringer Niederschlag. Nimmt man das doppelte Aequivalent Chlorammonium ($MgSO_4 + 4 NH_4Cl$), so werden 240 + 3660 = 3900 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium wird — 120 + 3620 = 3500 cal. entwickelt. In allen Fällen ist die Wärmeentwickelung gröfser, als die einer blofsen Verdrängung der Magnesia entsprechende. Berthelot schliefst daraus, dafs eine dem Tetramethylammoniumhydroxyd vergleichbare Base aus *Magnesia* und *Ammoniak* entstehe, welche an Stärke den stärksten Alkalien vergleichbar sei.

In einer Fortsetzung[1]) dieser Untersuchungen werden folgende Messungen mitgetheilt:

---

[1]) Compt. rend. 103, 966.

$MgSO_4$ (4 Liter) + Na_2HPO_4 (8 Liter)	— 680 cal.
Dazu NH_3 (2 Liter)	+ 15,350 „
Ebenso $MgCl_2$ (4 Liter) + Na_2HPO_4 (8 Liter) .	— 950 „
Dazu NH_3 (2 Liter)	+ 15,420 „

Es erscheint zuerst ein amorpher Niederschlag, welcher auf Ammoniakzusatz krystallinisch wird. Aehnliche Zahlen werden erhalten, wenn nicht wie oben das Magnesiumsalz zum Phosphat gefügt wird, sondern umgekehrt. Die *Bildungswärme* des *phosphorsauren Ammon-Magnesiums*, $MgNH_4PO_4$, im krystallinischen Zustande aus Phosphorsäure mit Ammoniak (gelöst) und Magnesiumhydroxyd, berechnet sich hiernach zu 40700, 41000, 40600 und 41900 cal.; der letzte Werth wird als der richtige angesehen. In anderen Versuchen wird zuerst Natriumphosphat mit Ammoniak versetzt, wobei 860 cal. frei werden; zu $MgSO_4$ gesetzt, erzeugt die Flüssigkeit einen Niederschlag, der sehr schnell krystallinisch wird und 14490 cal. entwickelt. Mit Chlormagnesium läfst sich die amorphe Modification noch beobachten, die mit 2000 cal. entsteht; alsbald krystallisirt auch diese und entwickelt 14350 cal. Magnesiumsulfat in die Phosphatlösung gegossen, erzeugt 15000 cal. Die Bildungswärme des *amorphen Salzes* ist hiernach 29300 cal., die des krystallinischen 41500, 41700, 41950 cal., nahe den früheren Werthen. Da die Bildungswärme des krystallisirten *Trimagnesiumphosphates* (41500 cal.) von der des Magnesium-Ammoniumphosphates nicht viel verschieden ist, so folgt, dafs Ammoniak das erste in das zweite ohne wesentliche Wärmetönung umwandelt, wie es auch der Versuch ergab.

Ch. Lüdeking[1]) hat über die *specifischen Gewichte, specifischen Wärmen und Hydratationswärmen der fetten Säuren* und ihrer Mischungen mit Wasser Versuche angestellt. Nachstehend sind die experimentell bestimmten Werthe verzeichnet, zunächst für die specifischen Gewichte. In der Tabelle bedeutet *n* die Zahl der Wassermoleküle auf 1 Mol. Säure, *S* das specifische Gewicht:

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 72.

Ameisensäure Temp. = 22°		Essigsäure Temp. = 22°		Propionsäure Temp. = 25°		Buttersäure Temp. = 25°	
n	*S*	*n*	*S*	*n*	*S*	*n*	*S*
0	1,2182	0	1,0465	0	0,9902	0	0,9549
1/2	1,1902	1/2	1,0650	1/2	1,0077	1/2	0,9726
1	1,1650	1	1,0677	1	1,0158	1	0,9809
1 1/2	1,1456	1 1/2	1,0662	1 1/2	1,0197	1 1/2	0,9853
2	1,1306	2	1,0636	2	1,0212	2	0,9886
3	1,1076	3	1,0571	3	1,0225	3	0,9938
4	1,0915	4	1,0516	4	1,0250	4	0,9965
5	1,0799	5	1,0482	5	1,0237	5	0,9987
6	1,0708	6	1,0425	6	1,0234	6	1,0000
8	1,0565	8	1,0340	8	1,0214	8	1,0020
10	1,0482	10	1,0292	10	1,0195	10	1,0031
15	1,0348	15	1,0246	15	1,0160	15	1,0045
20	1,0271	20	1,0193	20	1,0143	20	1,0047
25	1,0224	30	1,0113	25	1,0112	25	1,0046
30	1,0191	40	1,0083	30	1,0095	30	1,0045
40	1,0145	50	1,0051	35	1,0085	35	1,0045
50	1,0120			40	1,0075	40	1,0039
60	1,0102			50	1,0069	55	1,0035
70	1,0088			60	1,0056	65	1,0029
80	1,0078			70	1,0048	75	1,0026
90	1,0072			80	1,0042	85	1,0022
				90	1,0038	95	1,0020
				100	1,0034	105	1,0019
				110	1,0033	115	1,0017
				120	1,0030		

Die Zahlen beziehen sich auf Wasser von gleicher Temperatur. Die von Lüdeking ausgeführten Berechnungen der „Condensation" sind nicht wiedergegeben, da sie nur algebraische Bedeutung haben. — Die Bestimmungen der *specifischen Wärmen* ergaben:

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
n	*c*	*n*	*c*	*n*	*c*	*n*	*c*
0	0,5360	0	0,5118	0	0,5227	0	0,5032
½	0,6689	½	0,5681	½	0,5924	½	0,5785
1	0,6962	1	0,6414	1	0,6732	1	0,6340
1½	0,7027	1½	0,6785	1½	0,6954	1½	0,6675
2	0,7207	2	0,7136	2	0,7229	2	0,6832
3	0,7835	3	0,7736	3	0,7789	3	0,7309
4	0,8078	4	0,8061	4	0,8204	4	0,7662
5	0,8272	5	0,8303	5	0,8477	5	0,7936
6	0,8464	6	0,8536	6	0,8672	6	0,8142
8	0,8735	8	0,8812	8	0,8971	8	0,8465
10	0,8907	10	0,9016	10	0,9260	10	0,8704
15	0,9170	15	0,9331	15	0,9577	15	0,9095
20	0,9322	20	0,9517	20	0,9621	20	0,9367
30	0,9479	30	0,9682	30	0,9767	30	0,9564
40	0,9600	40	0,9730	40	0,9829	40	0,9705
50	0,9686	50	0,9841	50	0,9840	50	0,9956

Die *Hydratationswärmen* sind nachstehend zusammengestellt; *n* ist wieder die Zahl der Wassermolekeln, welche mit einer Molekel Säure verbunden werden:

n	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
½	95,4	— 112,4	— 304,3	— 336,0
1	136,7	— 142,8	— 397,5	— 433,3
1½	141,8	— 159,8	— 427,5	— 485,2
2	134,9	— 168,3	— 441,1	— 518,8
3	107,2	— 172,5	— 443,1	— 518,0
4	85,9	— 169,1	— 418,3	— 515,4
5	69,6	— 162,4	— 383,6	— 511,8
6	54,8	— 150,8	— 357,6	— 503,4
8	39,2	— 128,0	— 272,4	— 462,7

n	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure
10	23,4	— 97,7	— 199,1	— 427,5
15	8,5	— 45,7	— 50,5	— 360,7
20	— 3,1	6,1	55,9	— 296,5
30	81,1	91,5	207,8	— 113,9
40	156,0	131,2	302,7	45,1
50	217,8	152,6	331,7	144,5

Bestimmte Schlüsse sind aus den vorstehenden Messungen nicht gezogen worden.

Mendelejeff[1]) findet, dafs die von Thomsen[2]) bestimmten *Lösungswärmen der Schwefelsäure* die Existenz von zwei Hydraten, H_6SO_6 und $H_2SO_4 . 100\,H_2O$, wahrscheinlich machen, welche auch sich aus der Untersuchung der Volumverhältnisse der fraglichen Lösungen ergaben. Die entsprechenden Curven sind einander sehr ähnlich.

Ch. Blarez[3]) hat bei der *Sättigung der Arsensäure mit Kalk- und Strontianwasser* folgende Wärmetönungen beobachtet. Die Zahlen beziehen sich auf H_3PO_4:

	Kalk	Strontian
Erstes Aequivalent . . .	14 500 cal.	14 170 cal.
Zweites " . . .	12 500 "	12 330 "
Drittes " . . .	2 520 "	3 880 "
Viertes " . . .	280 "	1 030 "
Fünftes " . . .	250 "	—

Nach dem ersten Aequivalent tritt alkalische Reaction für Cochenille ein, nach dem zweiten solche für Phenolphtaleïn, nach dem dritten entsteht ein Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, doch nahe der des normalen Salzes. Die Niederschläge mit vier und fünf Aequivalent enthalten einen Ueberschufs der Basis, die aber durch Auswaschen beseitigt werden kann. Anders

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 822 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1873, 69. — [3]) Compt. rend. 103, 639.

verhält sich die *Arsensäure gegen Barytwasser*[1]). Die Wärmetönungen betragen für die einzelnen Aequivalente 1) 14000, 2) 13500, 3) 15500, 4) 250, 5) 500 cal.; die beiden letzten sind unsicher; auch wird kein überschüssiger Baryt mitgerissen. Die Farbreactionen mit den Indicatoren sind dieselben.

Die Reactionen der *Arsensäure* gegen *Magnesia* endlich hat Derselbe[2]) gleichfalls untersucht. Beim Auflösen von $Mg(OH)_2$ in wässeriger Arsensäure ($2H_3AsO_4$) wurden 2 × 14866 cal. beobachtet. $Mg(OH)_2$ gab mit $H_3As_3O_4$ $MgHAsO_4$ unter Entwickelung von 26330 cal.; $Mg_3As_2O_8$ endlich entstand auf gleiche Weise mit 2 × 28360 cal. Das letzte Aequivalent Magnesia wird somit unter sehr geringer Wärmeentwickelung aufgenommen. Läfst man NH_3 auf $MgHAsO_4$ wirken, so bildet sich das Salz $MgNH_4SO_4$ unter Entwickelung von 11315 cal. Die *Bildungswärme* aus Magnesia, Arsensäure und Ammoniak in unverdünnter Lösung beträgt daher 37645 cal.

H. Gal und E. Werner[3]) haben einige *Neutralisationswärmen* von *Fettsäuren* bestimmt:

	Lösungswärme	Neutralisationswärme
Isobuttersäure	+ 993 cal.	+ 13989 cal.
Isopropylessigsäure . .	1099 „	14434 „
Trimethylessigsäure . .	—	13674 „
Capronsäure (normal) . .	—	14689 „
Isobutylessigsäure . . .	—	14511 „

Die beiden letztgenannten Säuren wurden in Substanz mit Natron gesättigt; in ihrer Neutralisationswärme ist somit noch die Lösungswärme enthalten. *Sorbinsäure*, $C_6H_8O_2$, gab 12945 cal. Die zweite Mittheilung enthält Messungen an zweibasischen Säuren. Es wurde gefunden:

	Neutralisation				Lösung
	1. Aeq.	2. Aeq.	3. Aeq.	Summe	
Malonsäure . .	13342	13778	—	27170	— 4573
Tartronsäure . .	13711	11856	0	25571	— 4331
Aepfelsäure . . .	12730	12189	0	24919	— 3148

[1]) Compt. rend. **103**, 746. — [2]) Compt. rend. **103**, 1133. — [3]) Compt. rend. **103**, 806 und 871; Bull. soc. chim. [2] **46**, 801.

Unter Berücksichtigung früherer Messungen von Thomson und Berthelot kommen die Autoren zu den Sätzen: 1) Die Neutralisationswärme der *zweibasischen Säuren* nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab. 2) Die Neutralisationswärme wird durch den Eintritt von Hydroxyd erniedrigt.

Dieselben[1]) haben die *Neutralisationswärme einer Anzahl organischer Säuren* gemessen. Ihre Zahlen sind:

	Lösungswärme	1. Aeq. Natron	2. Aeq. Natron	Summe
Maleïnsäure . .	— 4438 cal.	13 295 cal.	13 325 cal.	26 620 cal.
Fumarsäure . .	— 5901 „	13 226 „	13 373 „	26 599 „
Citraconsäure .	— 2793 „	13 765 „	13 258 „	27 023 „
Mesaconsäure .	— 5493 „	13 655 „	13 612 „	27 334 „
Itaconsäure . .	— 5923 „	12 800 „	12 895 „	25 696 „

Im Vergleich mit Aepfelsäure und Citronensäure zeigen die entsprechenden pyrogenen Säuren etwas höhere Werthe, um 2000 cal. etwa.

Dieselben[2]) haben ferner folgende *Neutralisationswärmen* gemessen:

	Lösung	1. Natron	2. Natron	Summe
Malonsäure	— 4573 cal.	13 342 cal.	13 778 cal.	27 120 cal.
Natronsäure	— 4331 „	13 711 „	11 856 „	25 567 „
Aepfelsäure	— 3148 „	12 730 „	12 189 „	24 919 „

Da Oxalsäure nach früheren Messungen 13 800 und 14 300 cal., Bernsteinsäure 13 200 und 13 200 und Weinsäure 12 700 und 12 600 cal. giebt, so schliefsen Dieselben, dafs der Eintritt von Hydroxyl die Neutralisationswärme vermindert. Dieselben[3]) finden für *Mekonsäure* die Neutralisationswärme mit vier successiven Aequivalenten Natron zu 14074, 13 611, 8369 und 1328, Summa 37 382 cal. Sie ertheilen derselben irrthümlich die Formel einer hydroxylirten Tricarbonsäure, während sie bekanntlich nur zwei Carboxyle und ein Hydroxyl enthält. Für *Mellithsäure* finden Sie 15 040, 15 516, 15 294, 13 713, 12 793

[1]) Compt. rend. **103**, 1019. — [2]) Bull. soc. chim. [2] **46**, 803. — [3]) Compt. rend. **103**, 1141.

und 11678, Summa 84034 cal. für die sechs Aequivalente Natron.

Dieselben[1]) haben endlich die Neutralisationswärmen der *Glycerinsäure* und der *Camphersäure* gemessen. Glycerinsäure gab mit einem Aequivalent Natron 11334, mit zweien und dreien 12127 cal. Gal und Werner summiren beide Zahlen, geben aber nicht an, was die Summe bedeutet. Camphersäure gab mit je einem Aequivalent Natron 13828, 13253 und 0 cal.; Summe 27,081 cal.

Die Arbeiten von Berthelot[2]), betreffend die thermische Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf *Phenole* und Abkömmlinge derselben sind im Zusammenhange in einem anderen Journal[3]) ausführlich erschienen.

Ueber die *Neutralisation einiger aromatischer Säuren* hat Berthelot[4]) folgende Messungen gemacht[5]): *Mellithsäure*, $C_6(COOH)_6$, löst sich mit +3670 cal. in Wasser; die positive Wärmeentwickelung ist dabei sehr auffällig. Bei der Neutralisation mit Natron gaben die einzelnen Aequivalente 14640, 14640, 14520, 13480, 12720, 12680 cal. *Chinasäure*, $C_7H_{12}O_6$, hat die *Lösungswärme* —3045 cal. und die Neutralisationswärme 13230 cal.; überschüssiges Natron giebt keine Wirkung. *Camphersäure* giebt in gelöstem Zustande mit einzelnen Aequivalenten Natron 13570, 12700 und 470 cal. Die feste Säure löst sich in einem Ueberschufs von Natron mit 25910 cal., was eine Lösungswärme von etwa —500 cal. ergiebt. *Mekonsäure*, $C_7H_{14}O_7 . 3H_2O$, löst sich mit —9100 cal. und giebt mit Natron 14400, 13600, 8700 und 700 cal., entsprechend einer zweibasischen Phenolsäure. *Tetrinsäure*, $C_5H_6O_3$, von Demarçay[6]) hat die Lösungswärme —3900 cal. und die Neutralisationswärme 12500 cal.; überschüssiges Natron ist ohne Wirkung.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 1199. — [2]) JB. f. 1885, 167 bis 172. — [3]) Ann. chim. phys. [6] **17**, 170; Bull. soc. chim. [2] **45**, 67. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 193; Bull. soc. chim. [2] 45, 75. — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 172 f. — [6]) JB. f. 1876, 569; f. 1877, 692; f. 1879, 624; f. 1880, 803; siehe auch JB. f. 1883, 1090 f.

Die Untersuchungen von Berthelot und Werner[1]) über die *Neutralisationswärmen* der isomeren *Oxybenzoësäuren* sind noch an einem anderen Orte erschienen[2]).

Die Abhandlung von Berthelot und Werner[3]) über die *Neutralisationswärmen* der mehratomigen *Phenole* ist ausführlich in ein anderes Journal[4]) übergegangen.

Berthelot und Werner haben[5]) einige Versuche mit *Phenolsulfosäure* gemacht, wie sie gegenwärtig unter dem Namen *Aseptol*[6]) in den Handel kommt. Die *Neutralisationswärme* ist 13 708, 8501 und 201 cal. für die successive Sättigung mit je einem Aequivalent Natron. Aseptol wirkt daher wie eine einbasische Säure und ein Phenol, und Sie vergleichen es daher mit der p- oder m-Oxybenzoësäure. Indessen besteht dasselbe nach seiner Darstellungsweise hauptsächlich aus o-Phenolsäure. Mit Brom bildet sich *Tribromphenol* unter Freiwerden von Schwefelsäure; die Reaction verläuft aber zu langsam für calorimetrische Messungen.

S. Allain-LeCanu[7]) hat die *thermische Untersuchung der p-Phenolsulfosäure* begonnen. Die Neutralisation ergab für das erste Aequivalent Natron 13439, für das zweite 8960 cal. *Monobrom-p-phenolsulfosäure* gab die entsprechenden Zahlen 13 520 und 10703 cal., *Dibrom-p-phenolsulfosäure* gab 13067 und 12 634 cal. Während die Neutralisation des ersten Aequivalents fast constante Zahlen giebt, entwickelt das zweite zunehmend gröfsere Wärmemengen.

Scheurer-Kestner und Meunier-Dollfus haben ihre vor 16 Jahren[8]) begonnenen Bestimmungen der *Verbrennungswärmen* von *Steinkohlen* fortgesetzt[9]). Die Angabe der einzelnen Werthe hat kein chemisches Interesse, nur sei als praktisch bedeutsam hervorgehoben, dafs nach Ihnen alle Steinkohle desselben Flözes nach Abzug des Aschengehaltes gleiche Verbrennungswärme besitzt, so dafs umständliche Operationen, um eine

---

[1]) JB. f. 1885, 172. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 145; auch Bull. soc. chim. [2] 45, 61. — [3]) JB. f. 1885, 166. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 7, 103. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 7, 168. — [6]) JB. f. 1884, 1778. — [7]) Compt. rend. 103, 385. — [8]) JB. f. 1868, 968; f. 1869, 1122 u. f. 1874, 1188. — [9]) Ann. chim. phys. [6] 8, 267.

richtige Mittelprobe zu erhalten, entbehrlich sind, wenn man jedesmal die Asche bestimmt. Die Verbrennungswärme ist fast immer gröfser gefunden worden, als die Summe der Verbrennungswärmen der Elemente; der Unterschied geht bis auf 14 Proc. Nur einige russische Steinkohlen gaben Verbrennungswärmen, welche mit den aus der Zusammensetzung ermittelten nahe zusammenfallen und selbst etwas niedriger sind.

W. Alexejew[1]) hat folgende Einrichtung zur Bestimmung des *Wärmewerthes der Steinkohlen*[2]) getroffen. Die Verbrennungskammer ist eine gläserne nach Berthelot; die Kohle wird in Form kleiner Körner in eine Hülse von Platindrahtnetz gebracht. Zum Anzünden dient ein wenig Platinschwamm, welcher auf der Kohle liegt, und auf welchen eine gemessene kleine Menge Wasserstoff geblasen wird. Die Verbrennung ist nicht absolut vollständig, doch werden höchstens 0,01 g Kohlensäure aus dem verbrannten Kohlenstoff erhalten, entsprechend einem Fehler von 0,35 Proc.

F. Stohmann hat Seine[3]) *calorimetrischen Untersuchungen* fortgesetzt, und zunächst im Verein mit P. Rodatz und H. Herzberg[4]) die *Verbrennungswärme* des *Benzols* bestimmt. Die Versuche wurden in einem theils aus Glas, theils aus Metall bestehenden Verbrennungscalorimeter ausgeführt, das Benzol gelangte als Flüssigkeit zur Verbrennung und auf die entstandenen kleinen Mengen Kohlenoxyd wurde Rücksicht genommen. In sieben Versuchen wurde die Verbrennungswärme gleich 779799 cal. im Mittel gefunden. Eine zweite Versuchsreihe wurde mit gasförmigem, in einem Luftstrom verdampften Benzol ausgeführt; das Mittel der 12 Versuche ist 787488 cal. Zieht man hiervon die Dampfwärme des Benzols ab, so folgt 779530 cal., übereinstimmend mit der ersten Versuchsreihe. Thomsen[5]) giebt 791870, Berthelot[6]) 776000 cal. an; die Zahl stimmt also viel besser mit der zweiten Angabe. Stohmann vermuthet, dafs

---

[1]) Ber. 1886, 1557. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 189. — [3]) JB. f. 1884, 162 f. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 241; Ann. chim. phys. [6] 8, 253. — [5]) JB. f. 1880, 124; f. 1882, 121. — [6]) JB. f. 1880, 125.

bei Thomsen's Versuchen eine uncontrolirte Wärmeabgabe von Seiten des „Universalbrenners“ an das Calorimeter stattfand.

Eine spätere Arbeit Desselben [1]) enthält *Verbrennungswärmen* von *Oxybenzolen*. Es wurde gefunden:

Phenol, C_6H_6O	725 304 cal.	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$ . .	670 120 cal.
Pyrogallol, $C_6H_6O_3$ . . .	616 266 „	Phloroglucin, $C_6H_6O_3$ . .	617 652 „

In früheren [2]) Arbeiten war für Brenzcatechin 668250, für Resorcin 670780 und für Pyrogallol 616266 cal. gefunden worden. Die Verbrennungswärmen der Isomeren sind somit nahezu gleich. Vergleicht man diese Zahlen mit der Verbrennungswärme des festen Benzols, 777262 cal., so ergiebt sich, dafs für den Eintritt jedes *Hydroxyls* die Verbrennungswärme um durchschnittlich 53600 cal. sinkt; der Eintritt jedes Hydroxyls erfolgt also unter der gleichen Wärmeentwickelung. Diese Zahl findet sich nicht wieder bei analogen Reactionen in der Fettreihe.

Mit Beziehung auf die vorstehenden Versuche bemerkte J. Thomsen [3]) zur *Verbrennungswärme des Benzols*, dafs die Versuche von Stohmann zu lange dauerten, bis 78 Minuten; die Bedingungen, um die Correction wegen der Wärmestrahlung zu ermitteln, seien ungünstig, und der Wasserwerth des Calorimeters lasse sich nicht genau bestimmen. — Darauf antwortete F. Stohmann [4]), indem Er die Ursache der Abweichung zwischen Thomsen's und Seinen Zahlen in einen Wärmeübergang von Thomsen's Brenner, welcher durch einen galvanischen Strom erwärmt wurde, auf das Calorimeter sucht. Die Versuche von Thomsen, bei welchen keine Erwärmung angewendet ist, seien übereinstimmend mit den Seinen. Die Einwände von Thomsen gegen Seine Methode seien unbegründet, da die Ergebnisse keine Abhängigkeit von der Versuchsdauer zeigen; die Strahlungscorrection werde unabhängig vom Verlauf der Erwärmung ermittelt und der Wasserwerth sei durch Rechnung wie durch den Versuch übereinstimmend gefunden worden. Auf die Vermuthung F. Stohmann's, dafs von Seinem Brenner Wärme auf das

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 464. — [2]) JB. f. 1885, 194. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 564. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 568.

Calorimeter übergegangen sei, antwortet J. Thomsen[1]), dafs, wenn der Einwand begründet sei, Seine übrigen Versuche völlig werthlos würden: „aber so leichtsinnig bin ich doch nicht, dafs ich jahrelang auf so losem Boden hätte arbeiten können.“ — F. Stohmann[2]) verzichtet auf eine Entgegnung, indem er das Urtheil den Fachgenossen überläfst und sich vorbehält, die Arbeiten Thomsen's gegebenen Falls ohne Schonung zu kritisiren.

Berthelot und Vieille[3]) haben die *Verbrennungs- und Bildungswärme fester Kohlenwasserstoffe* nach Ihrer früher[4]) beschriebenen Methode der Verbrennung mit verdichtetem Sauerstoff in der calorimetrischen Bombe bestimmt. Die Substanz wird zu kleinen Plättchen zusammengeprefst, auf einem Platinblech und in Berührung mit einem dünnen Eisendraht in die Bombe gethan und diese mit feuchtem Sauerstoff unter 24 atm. Druck gefüllt. Ein elektrischer Strom bringt den Eisendraht zum Glühen, dieser entzündet den Stoff und die Verbrennung erfolgt in wenigen Augenblicken. Auch bildet sich kein Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

	Verbrennungswärme für		Bildungswärme
	const. Volum	const. Druck	(*C* Diamant)
Naphtalin, $C_{10}H_8$	1 243 900 cal.	1 245 000 cal.	— 29 000 cal.
Anthracen, $C_{14}H_{10}$	1 706 200 „	1 707 600 „	— 46 600 „
Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ . . .	1 699 000 „	1 700 400 „	— 39 400 „
Reten, $C_{18}H_{18}$	2 323 600 „	2 326 100 „	— 13 100 „
Diphenyl, $C_{12}H_{10}$	1 508 700 „	1 510 100 „	— 37 100 „
Acenaphten, $C_{12}H_{10}$ . . .	1 519 800 „	1 521 200 „	— 48 100 „
Stilben, $C_{14}H_{12}$	1 775 600 „	1 777 300 „	— 47 300 „
Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$	1 828 300 „	1 830 200 „	— 31 200 „
Phenol, C_6H_6O	73 650 „	73 710 „	— 33 900 „
Camphen, $C_{10}H_{16}$	146 690 „	146 920 „	+ 22 800 „

Dieselben weisen darauf hin, dafs alle condensirten *Acetylenkohlenwasserstoffe*, vom Naphtalin bis zum Dibenzyl, unter Wärmebindung entstehen würden.

---

[1]) J. pr. Ch. [2] 34, 55. — [2]) J. pr. Ch. [2] 34, 56. — [3]) Compt. rend. 102, 1211. — [4]) JB. f. 1884, 204.

Die früher schon vereinzelt mitgetheilten Untersuchungen von Louguinine[1]) über die *Verbrennungswärme* von *Estern organischer Säuren* hat Derselbe[2]) nunmehr im Zusammenhange in einem anderen Journal mitgetheilt.

Berthelot und Vieille[3]) haben Ihre[4]) Methode der Verbrennung in comprimirtem Sauerstoff zur Bestimmung der *Verbrennungswärme von Zuckerarten, Kohlehydraten und mehratomigen Alkoholen* angewandt. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt; die Bildungswärme bezieht sich auf Diamant.

	Verbrennungswärme		Bildungswärme
	f. const. Volum	f. const. Druck	
Mannit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	728 200 cal.	728 500 cal.	318 500 cal.
Dulcit, $C_6H_{14}O_6$ . . .	729 100 „	729 400 „	317 600 „
Milchzucker, $C_6H_{12}O_6$	679 900 „	679 900 „	298 100 „
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1 355 040 „	1 355 040 „	532 000 „
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$ . .	681 800 „	681 800 „	227 200 „
Stärke, $C_6H_{10}O_5$ . . .	684 900 „	684 900 „	224 100 „
Inulin, $C_6H_{10}O_5$ . . .	678 300 „	678 300 „	230 600 „
Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ . .	667 200 „	667 200 „	241 700 „

Ch. Fabre[5]) hat thermochemische Untersuchungen über die *Selenide des Kaliums und Natriums* ausgeführt. Wässerige Lösungen von *Selenwasserstoff* und Natronlauge (30 bis 40 Liter pro Aequivalent) gaben für die Reaction $H_2Se + 2NaOH$ 7600 cal.; eine zweite Molekel Selenwasserstoff gab 7120 cal. Gasförmiger Selenwasserstoff entwickelte mit einem Ueberschufs von Natron 16 720 cal. *Selennatrium*, $Na_2Se.16H_2O$, löst sich in Wasser mit — 22 000 cal.; das Salz mit $9H_2O$ verbraucht — 10 590 cal., das mit $4^1/_2 H_2O$ — 7860 cal.; wasserfreies Selennatrium endlich entwickelt Wärme, 18 620 cal. für Na_2Se. Zum Schutz gegen Oxydation geschahen die Versuche sämmtlich unter Stickstoff. *Selenkalium* gab ähnliche Resultate. Die wässerigen Lösungen von Kali und Selenwasserstoff gaben 7320 cal.; ein zweites Molekül H_2Se entwickelte noch 6770 cal. Gasförmiger

---

[1]) JB. f. 1884, 206, 207; f. 1885, 191. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 8, 128. — [3]) Compt. rend. 102, 1284. — [4]) JB. f. 1884, 204. — [5]) Compt. rend. 102, 703.

Selenwasserstoff gab 16 920 cal. in überschüssiger Kalilösung. Die Lösungswärmen der verschiedenen Krystallwasserverbindungen sind folgende: $K_2Se.19H_2O$ — 29 300 cal., $K_2Se.14H_2O$ — 20 440 cal., $K_2Se.9H_2O$ — 19 200 cal.; das wasserfreie Selenkalium, K_2Se, giebt gleichfalls eine Wärmeentwickelung, 8540 cal. Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Lösungswärme des *Selenwasserstoffs* in Wasser zu 9260 cal., und auf Grund der Angabe von Hautefeuille[1]), dafs die Bildungswärme des Selenwasserstoffs — 5400 cal. betrage, die Bildungswärme des Selennatriums = 78 900, die des Selenkaliums = 97 340 cal. (Vgl. indessen das folgende Referat.) Der Unterschied beider Werthe kommt dem entsprechenden Unterschiede der Bildungswärmen der Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide des Natriums und Kaliums nahe.

Die *Bildungswärme des Selenwasserstoffs* ist von Demselben[2]) nach drei Methoden gemessen worden. Die Einwirkung von Selenwasserstoff auf eine Lösung von *Eisenchlorid* giebt amorphes *Selen* und Eisenchlorür; dabei entwickeln sich 42 100 cal. Gelöster Selenwasserstoff giebt 32 540 cal.; fügt man dazu die Lösungswärme 9260 cal., so folgt 41 800 cal. für gasförmigen Selenwasserstoff. Daraus berechnet sich die Bildungswärme des Selenwasserstoffs zu — 18 740 cal. *Wasserstoffsuperoxyd* oxydirt Selenwasserstoff gleichfalls augenblicklich zu Selen, wobei sich 122 580 cal. entwickeln. Die Bildungswärme folgt hieraus zu — 18 580 cal. Endlich reagiren Selenwasserstoff und selenige Säure unter Bildung von Selen und Wasser: $SeO_2 + 2H_2Se = 3Se + 2H_2O$. Die entsprechende Wärmetönung ist 120 360 cal. und die Bildungswärme des Selenwasserstoffs daher — 19 340 cal.; das Mittel aller drei Reihen ist — 18 880 cal. oder für metallisches *Selen* — 13 220 cal.

Derselbe[3]) giebt, leider ohne Angabe der Versuchszahlen, die *Bildungswärmen von krystallisirten und amorphen Selenverbindungen der Metalle.* Erstere wurden durch Schmelzen dargestellt und im Calorimeter durch Brom und Bromwasser in

---

[1]) JB. f. 1869, 101. — [2]) Compt. rend. 103, 131. — [3]) Compt. rend. 103, 345.

Lösung gebracht, die anderen wurden durch Fällung von Metallsalzen mit Selenwasserstoff oder Selennatrium erhalten:

Verbindung		kryst.	amorph.
FeSe	. . .	18 440 cal.	15 620 cal.
MnSe	. . .	31 140 „	27 500 „
CoSe	. . .	19 280 „	15 200 „
NiSe	. . .	18 420 „	14 800 „
InSe	. . .	40 400 „	34 000 und 33 600 cal.
CdSe	. . .	26 000 „	22 900 cal.
Cu_2Se	. . .	20 840 „	—
CuSe	. . .	—	9 700 „
H_2Se	. . .	17 720 „	14 720 „
PbSe	. . .	15 760 „	12 960 „
HgSe	. . .	19 900 „	16 000 „
Ag_2Se	. . .	4 720 „	2 480 „

Die Bildungswärme der krystallisirten Selenide ist meist nahezu gleich der der gefällten Sulfide. Die gefällten Selenide haben eine kleinere Bildungswärme. Der Unterschied zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Selen- und Schwefelverbindungen ist viel gröfser bei den Alkalimetallen, als bei den Schwermetallen.

Derselbe[1]) hat Seine *thermischen Untersuchungen über Selenverbindungen* auf die Ammonium- und Lithiumverbindung ausgedehnt. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Ammoniak werden 15 950 cal. entwickelt; durch Wechselwirkung der gelösten Stoffe, H_2Se und $2\,NH_3$, wurden 6600 cal. entwickelt; ein zweites Mol. H_2Se gab noch 7000 cal. Die Bildungswärme des gelösten *Selenammoniums* aus Selen, Wasserstoff und Stickstoff wird demnach 44 480 cal. Das *Ammoniumhydroselenid*, NH_5Se, löst sich mit —4990 cal. in Wasser und hat daher die Bildungswärme 28 850. *Selenlithium*, Li_2Se, löst sich in Wasser mit 10 660 cal.; gasförmiger Selenwasserstoff wird von Lithiumlösung mit 16 880 cal. aufgenommen. Daraus folgt die Bildungswärme des festen *Selenlithiums* zu 90 600 cal. Die krystallisirte Verbindung $Li_2Se.9\,H_2O$ hat die Lösungswärme — 1220 cal.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 269.

Derselbe[1]) hat auch die *Selenverbindungen der Erdalkalimetalle* thermochemisch untersucht. Dieselben wurden durch Reduction der Selenate im Wasserstoffstrom bei 200° erhalten und zum Zweck der thermischen Untersuchung in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Flüssigkeit war so verdünnt, dafs aller Selenwasserstoff in Lösung blieb. Es wurde gefunden:

$CaSe + 2HCl$	.....	34 800 cal.
$SrSe + 2HCl$	.....	33 640 „
$BaSe + 2HCl$	.....	33 900 „

Hieraus folgt die Bildungswärme der drei Selenide aus ihren Elementen zu CaSe . . . 88 000, SrSe . . . 87 160 und BaSe . . . $z - 108\,700$ cal., wobei z die unbekannte Bildungswärme des Chlorbaryums bedeutet.

A. P. Laurie[2]) bestimmte die *elektromotorische Kraft* eines galvanischen *Elements* aus Zink und Platin, resp. Kupfer in einer Lösung von Jodzink, die freies Jod enthält. Je nach der Concentration werden sehr verschiedene Werthe gefunden. Macht man die Voraussetzung, dafs die *chemische Energie* völlig in elektrische übergehe, so würde der *Bildungswärme* des *Jodzinks* der elektromotorischen Kraft 1,085 Volt. entsprechen; ein nahezu so grofser Werth wurde mit concentrirter Jodzinklösung, die 4 Proc. freies Jod enthielt, beobachtet.

de Forcrand[3]) hat die *Bildungswärme einiger Alkoholate* gemessen. *Kaliummethylalkoholat* in Wasser aufgelöst (1 Aeq. auf 4 Liter) entwickelt 11 740 cal.; wird die Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so werden noch 50 cal. entwickelt. Methylalkohol und Kali, beide in wässeriger Lösung, reagiren mit + 110 cal. Für *Kaliumäthylalkoholat* sind die Zahlen: *Lösungswärme* 14 700 cal., *Verdünnungswärme* 300 cal., *Reactionswärme* $KOH + C_2H_5OH$ 20 cal. de Forcrand weist auf eine Analogie dieser Zahlen mit denen hin, welche man mit Wasser statt der Alkohole gegen Kali erhält.

---

[1]) Compt. rend. 102, 1469. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 238, aus Proc. R. Edinb. Soc. 1884/85, p. 328. — [3]) Compt. rend. 103, 1263.

Berthelot und Werner[1]) haben Ihre[2]) Arbeit über die Bildungswärme der *Bromsubstitutionsproducte mehrwerthiger Phenole* auch an einem anderen Orte ausführlich mitgetheilt.

Die von Tscheltzow[3]) schon mitgetheilten Untersuchungen über die *Bildungswärme* von *Pikraten* hat Derselbe auch an einem anderen Orte[4]) veröffentlicht.

Berthelot und Werner[5]) haben Ihre[6]) Untersuchungen über die Bildungs- und Umwandlungswärmen der *isomeren Oxybenzoësäuren* ausführlich mitgetheilt; nachzutragen ist, daſs man mit *m-Oxybenzoësäure* ein Tribromsubstitutionsproduct erhält unter Entwickelung von 65 040 cal.; ein Niederschlag erscheint nicht. Bei Versuchen mit Br_2, $2 Br_2$ und $3 Br_2$ ergab sich die Wärmetönung nahezu proportional der Brommenge.

A. Colson hat[7]) die *Bildungswärme einiger Phtalate* gemessen. Die Versuche beziehen sich auf die drei isomeren Phtalsäuren; bei der Auflösung in Natronlösung gab: *o-Phtalsäure* 22 060 cal., *m-Phtalsäure* 17 410 cal., *p-Phtalsäure* 16 330 cal. Die *Lösungswärme der* o-Phtalsäure ist gleich —4870 cal. gefunden worden, die der anderen konnte nicht bestimmt werden. Bei successiver Neutralisation gab die o-Phtalsäure 14 700 cal. für das erste, 12 630 cal. für das zweite Aequivalent Natron. Die *Neutralisationswärme* der m- und p-Phtalsäure wurde durch Zersetzen der Salze mit Chlorwasserstoffsäure controlirt, auf diesem Wege wurden 17 300 und 16 600 cal. gefunden. — Die Lösungswärme der *Natronsalze* wurde für die o-, m- und p-Verbindung zu 240, —800 und —600 cal. bestimmt. — Ferner wurden die *Blei-* und *Silbersalze* durch Wechselzersetzung dargestellt; ihre *Verbindungswärmen*, bezogen auf feste Säure und festes Oxyd, sind:

	Bleisalz	Silbersalz
o-Phtalsäure	9700 cal.	10 300 cal.
p-Phtalsäure	6800 „	8 450 „
m-Phtalsäure	8000 „	11 800 „

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 117. — [2]) JB. f. 1885, 209. — [3]) JB. f. 1885, 211 f. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 8, 233. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 17, 153; Bull. soc. chim. [2] 45, 63. — [6]) JB. f. 1885, 210. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 8, 282.

Ch. Fabre[1]) hat die *Umwandlungswärme des Selens* beim Uebergange aus dem glasigen in den krystallinischen Zustand gemessen. Der Uebergang findet leicht bei 96° bis 97° statt; um das Selen auf diese Temperatur innerhalb des Calorimeters zu bringen, wurde wie folgt verfahren. Zwei conaxiale Probirröhren, welche zwischen sich eine kleine Luftschicht liefsen, wurden in das Calorimeter gestellt; in die innere wurde eine gewogene Menge Schwefelsäure und ein Röhrchen mit dem umzuwandelnden Selen gebracht. Durch Zusatz einer bestimmten Wassermenge wurde in der Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung auf etwa 120° bewerkstelligt und zum Schlusse das Ganze zertrümmert, um den Inhalt mit dem Wasser des Calorimeters zu vermischen. Indem zuerst Versuche ohne Selen und dann solche mit Selen angestellt wurden, ergab sich aus der Differenz die Umwandlungswärme. Sie beträgt für glasiges Selen 5580 cal., für gefälltes Selen 5350 cal. Diese Ergebnisse liefsen sich nach einer anderen Methode bestätigen, indem das Selen in Bromwasser gelöst wurde. Die Reactionswärme war 42 920 cal. für metallisches, 48 680 cal. für glasiges und 43 300 cal. für solches Selen, das durch die Einwirkung der Luft auf Selenalkalien erhalten war; dasselbe hat das specifische Gewicht des metallischen Selens. Die Umwandlungswärme folgt hiernach für glasiges in metallisches Selen zu 5760 cal., etwas höher, als die früheren Zahlen.

J. H. van't Hoff und Ch. M. von Deventer[2]) machten folgende Mittheilungen über die *Umwandlungstemperatur* bei *chemischer Zersetzung.* Aus theoretischen Gründen mufs es Erscheinungen chemischer Wechselwirkung geben, welche dem Schmelzen und Erstarren insofern analog sind, als bei einer gegebenen Temperatur nur *ein* Zustand des Systems bestehen kann, und es eine bestimmte *Uebergangstemperatur* giebt, bei welcher der eine Zustand vollständig in den anderen, entgegengesetzten übergeht. Hierher gehören die Schmelzungen fester Hydrate (z. B. *Glaubersalz*), welche eigentlich eine chemische Zersetzung (in Na_2SO_4, H_2O und gesättigte Lösung) sind. Viel unzweifelhafter sind die

---

[1]) Compt. rend. 103, 53. — [2]) Ber. 1886, 2142.

Erscheinungen bei der Bildung des *Astrakanits*, $MgSO_4.Na_2SO_4.4H_2O$, welcher aus Bittersalz und Glaubersalz unter Austritt von $13H_2O$ entsteht. Unterhalb 21,5° existiren die getrennten Salze, oberhalb dieser Temperatur bildet sich Astrakanit. Astrakanit mit Wasser ($13H_2O$) erstarrt unter 21,5° wie Gyps unter Bildung der getrennten Salze. Ein Gemenge der letzteren geht oberhalb 21,5° in einen flüssigen Brei von Astrakanit und Wasser über. Diese Erscheinungen sind ferner quantitativ in grofsen Dilatometern verfolgt worden. — Die Löslichkeit des Astrakanits ist oberhalb 21,5° kleiner, als die der Sulfate; unterhalb 21,5° ist es umgekehrt. Ebenso wie die Curven der Löslichkeit schneiden sich die der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen; auch hier wurde dieselbe Umwandlungstemperatur gefunden. — Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich am *traubensauren Natrium-Ammonium*, welches unterhalb 28° in die beiden Doppeltartrate zerfällt, oberhalb 28° dagegen unverändert auskrystallisirt. Auch hier wurden die Erscheinungen im Dilatometer verfolgt und ergaben die Umwandlungstemperatur 27,7°. — *Kupfercalciumacetat* hat eine Umwandlungstemperatur bei 70°. — Auch bei der doppelten Zersetzung läfst sich eine Umwandlungstemperatur beobachten. Van't Hoff und Deventer benutzten die Reaction: $2MgSO_4.7H_2O + 2NaCl = MgSO_4.Na_2SO_4.4H_2O + MgCl_2.6H_2O + 4H_2O$. Das entsprechende Salzgemisch verhält sich wie die erwähnten Doppelsalze; die Umwandlungstemperatur liegt bei etwa 31°.

A. Irving[1]) veröffentlichte Bemerkungen über *Dissociation und Contactwirkungen*. Nach einer Auseinandersetzung des bekannten Satzes aus der kinetischen Gastheorie, dafs die translatorische und innere Energie der Molekeln eines Gases nicht absolut gleich ist, sondern innerhalb mehr oder weniger weiter Grenzen um einen Mittelwerth schwankt, entwickelt Er in gleichfalls bekannter Weise die Erscheinungen der Dissociation daraus. Er weist weiter darauf hin, dafs eine Wechselwirkung zwischen den *Gasmolekeln* gewöhnlich Dissociation der betheiligten Stoffe voraussetze, und entwickelt, wie die letztere durch Berührung

[1]) Chem. News 54, 179.

mit Stoffen von grofser Oberfläche, wie Platinschwamm, hervorgebracht werden kann, indem durch Condensation an der Oberfläche die Zahl der dort zusammentreffenden Molekeln gesteigert und dadurch ihr Zerfall durch gegenseitige Stöfse erleichtert wird. Zur Bestätigung dieser Anschauungen bringt Irving theoretische Betrachtungen von W. Thomson, sowie Hinweise auf die Erscheinungen am Radiometer und Beobachtungen von F. Siemens über die störende Wirkung erhitzter Flächen auf die Vollständigkeit der Verbrennung bei. — Hierzu bemerkte Th. Blunt[1]), dafs die Condensation von *Gasen* an Oberflächen Ihm durch folgende Betrachtung verständlich werde. Denkt man sich ein Gefäfs, welches ein Gas enthält, immer kleiner werden, bis es von den Dimensionen des freien Weges der *Molekeln* werde, so bewegt sich innerhalb eines solchen Raumes eine Molekel nur zwischen den Wänden, ohne auf andere Molekeln zu stofsen, und übt auf diese daher keinen Druck aus. Auch denkt Er sich die in solchen Fällen stattfindenden Stöfse der Molekeln auf den festen Körper, z. B. ein Metall, energisch genug, um chemische Verbindung hervorzubringen. — Irving[2]) erwiderte darauf, dafs Seine Betrachtungen sich auf Anderes bezögen, als was Blunt behandle.

W. Ramsay und S. Young[3]) untersuchten in einer Arbeit über *Dissociation und Verdampfung*, ob dissociirbare Stoffe, wenn sie von einer freien Oberfläche bei bestimmtem Druck verdampfen (dynamische Methode der Dampfdruckbestimmung), dieselbe Beziehung zwischen Druck und Temperatur geben, wie bei der (statischen) Bestimmung im Barometerrohre. Es wurde gefunden, dafs Stickstoffhyperoxyd, Salmiak und Essigsäure übereinstimmende Curven nach beiden Methoden geben, sich also wie beständige Stoffe verhalten, während alle anderen dissociirbaren Stoffe nach der dynamischen Methode keine Curve ergaben, indem die Verflüchtigungstemperaturen unabhängig vom Druck waren.

E. und L. Natanson[4]) haben Ihre früheren[5]) Versuche über die *Dissociation des Untersalpetersäuredampfes* nach einer

---

[1]) Chem. News 54, 212. — [2]) Chem. News 54, 236. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 228; Chem. Soc. J. 49, 970. — [4]) Ann. Phys. [2] 27, 606. — [5]) JB. f. 1885, 221.

neuen, ganz einwurfsfreien Methode wiederholt, bei welcher das Gas nur mit Glas und Luft in Berührung kam. Die Beschreibung des dazu dienenden *Apparates* kann füglich nicht ohne Zeichnung gegeben werden. Es mufs daher die Angabe genügen, dafs der Dampf in einem eiförmigen Ballon von etwa 650 ccm Inhalt gewogen wurde; die Temperatur wurde durch einen Thermostaten constant erhalten und der Druck an einem Manometer abgelesen, in welches vorher annähernd so viel Luft eingelassen wurde, als zur Herstellung des gleichen Druckes wie im Ballon erforderlich war; beide standen durch eine lange Glasröhrenleitung mit Hahn in Verbindung, und der Hahn wurde erst kurz vor dem Abschlufs des Versuches geöffnet. Die Füllung mit dem Dampfe geschah durch Zerbrechen eines zugeschmolzenen Gefäfschens mit flüssigem Hydroxyd mittelst eines „Sprenghahnes", nachdem der Apparat luftleer gepumpt war. Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht der von Ihnen erhaltenen Dichten; *t* ist die Temperatur, *p* der Druck in Millimetern Quecksilber, *d* die zugehörige Dampfdichte.

t	p	d	t	p	d
— 12,60°	115,40	2,9470	99,80°	57,35	1,6084
0,00°	37,96	2,4832	99,80°	79,57	1,6179
0,00°	86,57	2,6737	99,80°	89,67	1,6107
0,00°	172,48	2,8201	99,80°	108,65	1,6142
0,00°	250,66	2,9028	99,80°	116,58	1,6121
21,00°	491,60	2,6838	99,80°	142,29	1,6136
21,00°	516,96	2,7025	99,80°	202,24	1,6263
21,00°	556,50	2,7120	99,80°	371,27	1,6472
21,00°	639,17	2,7459	99,80°	520,98	1,6647
49,70°	26,80	1,6634	99,80°	658,31	1,6817
49,70°	93,75	1,7883	99,80°	675,38	1,6818
49,70°	182,69	1,8942	99,80°	732,51	1,6933
49,70°	261,37	1,9629	117,91°	58,24	1,6106
49,70°	497,75	2,1441	129,90°	35,99	1,5987
73,70°	49,65	1,6315	129,90°	66,94	1,5997

t	p	d	t	p	d
73,70°	64,75	1,6428	129,90°	78,73	1,5986
73,70°	67,72	1,6319	129,90°	104,77	1,5978
73,70°	107,47	1,6601	129,90°	152,46	1,5946
73,70°	164,59	1,6737	129,90°	169,71	1,6003
73,70°	302,04	1,7403	129,90°	247,86	1,6012
73,70°	504,14	1,8126	129,90°	297,95	1,5970
73,70°	633,27	1,8534	129,90°	550,29	1,6084
99,80°	11,73	1,6029	151,40°	117,98	1,5907
99,80°	23,22	1,6024	151,40°	475,41	1,5882
99,80°	34,80	1,6114	151,40°	666,22	1,5927

Die Dissociationstheorie giebt folgenden Ausdruck:

$$p = A \frac{d - \delta}{2\delta - d)^2},$$

in welchem p und d Druck und Dichte des Dampfes sind, δ und 2δ die theoretischen Dichten der Grenzzustände, A endlich eine Function der Temperatur ist von der Form

$$A = M_e^{-\frac{a}{t}} t^b,$$

wobei b nach Gibbs[1]) = 0, nach Boltzmann[2]) = 1 ist.

Die Gleichung von Gibbs stimmt recht gut mit der Erfahrung überein, nur verlaufen die berechneten Werthe alle etwas unterhalb der beobachteten. Führt man statt des nach den Atomgewichten berechneten Werthes $\delta = 1{,}5900$ die Werthe ein $\delta = 1{,}590$ bei 151,4°, $\delta = 1{,}597$ bei 129,9°, $\delta = 1{,}601$ bei 99,8°, $\delta = 1{,}602$ bei 73,7°, so erlangt man eine vollständige Uebereinstimmung. Ob die Formel von Gibbs mit $b = 0$, oder die von Boltzmann mit $b = 1$ den Vorzug verdient, läfst sich nicht feststellen, weil beide die Erscheinung mit annähernd derselben Genauigkeit darstellen. — Weitere Erörterungen Derselben über das Verhalten des theilweise dissociirten *Stickstoffhyperoxyds* lassen erkennen, dafs es für jeden *Dissociations*grad eine continuirliche Reihe von Zu-

[1]) In der JB. f. 1878, 23 angeführten Abhandlung. — [2]) In der JB. f. 1884, 151 angeführten Abhandlung.

ständen giebt, durch welche das Gas geführt werden kann, ohne bemerklich vom Mariotte'schen Gesetze abzuweichen. Ebenso giebt es Reihen von Zuständen, durch welche es dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetze folgt. Theoretische Folgerungen, welche über die Gestalt der Curven, welche diese Zustände graphisch darstellen, aus der oben gegebenen Formel gezogen werden, finden sich an der Erfahrung bestätigt.

E. J. Maumené[1]) bespricht die *Zersetzung des Kaliumchlorats durch die Wärme* auf Grundlage Seiner „allgemeinen Theorie der chemischen Wirkung"[2]).

G. Lemoine[3]) hat die *Wechselwirkung zwischen Ferrisalzen und Oxalsäure unter dem Einflusse der Wärme* untersucht. Bei 50° beginnt Kohlendioxyd sich zu entwickeln, indem die Oxalsäure durch das Eisensalz oxydirt wird. Die Reaction verläuft mit steigender Temperatur immer schneller. Sie wurde bei 100° genauer untersucht. Für äquivalente Mengen von *Eisenchlorid* und *Oxalsäure* entwickelte Er die Formel $dy/dt = (p - y)k$, worin y die zur Zeit t umgewandelte Menge, p die ursprüngliche Menge und k eine Constante ist; die Integration giebt $log(1 - y/p) = - ct$ (worin wegen Einführung Brigg'scher Logarithmen die Constante einen anderen Werth hat). Die Versuche stimmen leidlich mit der Formel überein. Bei der Verdünnung nimmt die Geschwindigkeitsconstante relativ zu, entsprechend der zunehmenden Zerlegung des *Eisenchlorids* durch Wasser, welche von Debray[4]), Tichborne[5]), Wiedemann[6]), Krecke[7]) u. A. nachgewiesen ist. Ein Ueberschufs an Eisenchlorid und ein Zusatz von Eisenchlorür hat keinen grofsen Einflufs, ebenso wenig ein mäfsiger Zusatz von Salzsäure; wird letztere stark vermehrt, so nimmt die Zersetzung sehr ab und wird fast Null. Ein Zusatz von *Oxalsäure* wirkt bis zum Doppelten der theoretischen Menge beschleunigend, alsdann aber stark verzögernd. Der Punkt macht sich gleichzeitig durch eine charakteristische Grünfärbung der Lösung geltend.

---

[1]) Chem. News 53, 145. — [2]) Theorie générale de l'Action chimique, 1880. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 46, 289. — [4]) JB. f. 1869, 64. — [5]) JB. f. 1871, 114. — [6]) JB. f. 1874, 100 f. — [7]) JB. f. 1871, 111.

H. **Lescoeur** hat die *Dissociation des Kupfervitriols* bei 45° resp. 78° untersucht, indem Er folgeweise das Krystallwasser entfernte. Es ergaben sich folgende Dissociationsspannungen

bei 45°		bei 78°	
$CuSO_4 + 5{,}08\ H_2O$	58 mm	$CuSO_4 + 5{,}06\ H_2O$	304 mm
„ 4,85 „	30 „	„ 4,13 „	233,5 „
„ 4,64 „	30 „	„ 3,71 „	238 „
„ 3,87 „	30 „	„ 3,41 „	233 „
„ 2,37 „	18 „	„ 2,61 „	142 „
„ 1,06 „	15 „	„ 2,10 „	145 „
„ 0,98 „	unbestimmbar	„ 1,79 „	148 „
		„ 1,00 „	unter 10 „

Bei 220° ergab sich: $CuSO_4 + 0{,}98\,H_2O = 666$ mm und $CuSO_4 + 0{,}45\,H_2O = 603$ mm. Somit lassen sich drei Salze von verschiedener Spannung unterscheiden: $CuSO_4 . 5\,H_2O$, $CuSO_4 . 3\,H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$. Dieselben haben bei verschiedenen Temperaturen folgende Dissociationsspannungen:

Temperatur	$CuSO_4 . 5\,H_2O$	$CuSO_4 . 3\,H_2O$	$CuSO_4 . H_2O$
10°	2,8	—	—
15°	4	—	—
20°	6	—	—
25°	8,5	—	—
30°	12,5	5	—
35°	17	7,5	—
40°	23	11	—
60°	72	45	—
80°	263	168	—
100°	688	526	—
163°	—	—	11
186,5°	—	—	44
206°	—	—	143
220°	—	—	666

Lescoeur bemerkt, daſs Gleichgewichtszustände mit ganzen Krystallen sich nur äuſserst schwer erreichen lassen; ein feines Pulver ist zu den Versuchen viel mehr geeignet. Schlieſslich

wendet Er sich gegen die Versuche von Müller-Erzbach [1]); da die Geschwindigkeit der Dissociation von dem physikalischen Zustande des Salzes abhänge, könne sie kein Mafs der relativen Dampfspannung sein.

W. Müller-Erzbach [2]) polemisirt in einer Notiz über die *Dissociation des Kupfervitriols* gegen einige Mifsverständnisse, deren sich H. Lescoeur [3]) bei der Erwähnung Seiner [4]) Arbeiten schuldig gemacht habe.

H. Dixon [5]) hat über die *Verbrennung des Cyans* Mittheilungen gemacht, durch welche frühere Angaben [6]) berichtigt und ergänzt werden. Es schien anfangs, als ob trockenes Cyan mit Sauerstoff nicht entzündbar sei, doch ergab sich in der Folge, dafs die Entzündung wesentlich von der Natur des Funkens abhängt; ein starker bewirkt Entzündung, ein schwacher nicht, ob die Gase trocken oder feucht sind. Vergleichende Versuche mit Eudiometern, in denen die Elektroden verschiedene Entfernung hatten, ergaben Explosion mit langen, keine mit kurzen Funken. Jene trat auch nach sorgfältigstem Trocknen ein. Es wurde schliefslich in 10 Fufs langen Stahlröhren die Geschwindigkeit der Fortpflanzung der Explosion untersucht. Während beim Kohlenoxyd-Knallgas die Geschwindigkeit mit steigender Wasserdampfmenge zunimmt, übt Wasserdampf auf das Cyanknallgas eine deutlich verzögernde Wirkung aus. Die nachstehende Tabelle giebt die Geschwindigkeiten in Metern pro Secunde:

Kohlenoxydknallgas		Cyanknallgas	
Getrocknet mit P_2O_5	36	Getrocknet mit P_2O_5	813
„ „ H_2SO_4	119	„ „ P_2O_5	811
Gesättigt bei 10°	175	„ „ KOH	808
„ „ 35°	244	Gesättigt bei 15°	752
„ „ 60°	317	„ „ 15°	741

Eine gühende Platinspirale veranlafst eine stille Verbrennung des Cyanknallgases wie beim Kohlenoxydknallgas; dabei bilden sich braune Dämpfe; der Feuchtigkeitszustand hat darauf keinen Einflufs.

---

[1]) JB. f. 1884, 229. — [2]) Ber. 1886, 2877. — [3]) Oben S. 237. — [4]) JB. f. 1884, 229. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 384. — [6]) JB. f. 1884, 89 (Kohlenoxyd).

H. Lescoeur[1]) hat die *Geschwindigkeit der Dissociation* des sauren *Natriumacetats* gemessen, indem Er dasselbe bei 100° in einer kleinen Glocke neben Kalk stehen liefs und die Gewichtsabnahme bestimmte. Diese erweist sich ziemlich unregelmäfsig, doch vermeint Er die Existenz des Diacetats und des Sesquiacetats deutlich zu erkennen. — In einem Zusatze polemisirt Derselbe gegen die Absicht Müller-Erzbach's[2]), aus derartigen Versuchen an krystallwasserhaltigen Salzen die relativen Dampfspannungen des Krystallwassers abzuleiten, da die Geschwindigkeit der Dissociation nicht nur vom Dissociationsdruck, sondern auch vom Zustande des festen Stoffes abhänge.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

F. Koláček[3]) stellt in einer Notiz über das *Goldblattelektroskop* eine Beziehung zwischen dem Divergenzwinkel und der zwischen den Blättern und der leitenden Umgebung bestehenden Potentialdifferenz auf.

S. Bidwell[4]) modificirt den Wheatstone'schen *Rheostaten*, indem Er den Widerstandsdraht auf einen Cylinder zu einer Schraube aufzieht und in die drehbare Axe ein Schraubengewinde einschneidet, welches in einer den Strom zuführenden Mutter lagert. Die zweite Polklemme ist mit einer Feder verbunden, welche einen Kupferstift gegen den Draht drückt.

A. Grosse[5]) verfertigte einen eigenthümlich construirten *Drahtbandrheostaten*; die Beschreibung desselben mufs in der Abhandlung nachgesehen werden.

W. Hallwachs[6]) giebt einen *Potentialverstärker* für die elektrometrischen Messungen kleinerer Potentiale, etwa von der Gröfsenordnung eines Volt, an.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 931. — [2]) JB. f. 1884, 229. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 525. — [4]) Phil. Mag. [5] **22**, 29. — [5]) Ann. Phys. [2] **29**, 674. — [6]) Ann. Phys. [2] **29**, 300.

J. Kessler's[1]) *Normalinstrument für absolute Messungen* ist eine Art Tangentenbussole nach dem Gaugain'schen Princip.

F. Kohlrausch[2]) beschreibt einen einfachen absoluten *Strommesser* für schwache elektrische Ströme, dessen Einrichtung im Wesentlichen eine an einer Spiralfeder von Neusilberdraht aufgehängte magnetisirte Stahlnadel und eine Drahtspule, welche beim Durchgange des Stromes die Nadel in ihre Durchbohrung hineinzieht, ausmacht. Eine solche Stromwage für Stromstärken von 0,001 bis 0,01 Ampère hat eine Drahtspule von 60 mm Länge, 6 und 35 mm innerem und äufserem Durchmesser mit etwa 10 000 Windungen feinsten Kupferdrahtes. Als Nadel dient eine 90 mm lange Stopfnadel mit einer Hornscheibe als Dämpfer. Diese dient gleichzeitig als Index zum Ablesen der auf einem die Spiralfeder und Nadel umgebenden Glasrohr angebrachten Scala.

J. Kollert[3]) beschreibt ein *neues Galvanometer*, welches wie das Rosenthal'sche[4]) besonders zu physiologischen Zwecken geeignet sein soll.

T. Gray[5]) beschreibt ein neues *Normal-Sinus-Galvanometer*, dessen wesentliche Bestandtheile eine sehr lange Spirale mit einer einzigen Windungsreihe und ein in der Mitte derselben aufgehängter kleiner Magnet sind. Ein Fernrohr ist an dem einen Ende der die Spirale tragenden, um eine durch die Mitte der Spirale gehenden Axe drehbaren Röhre befestigt und geeignete Hülfsmittel werden angewendet, um die Einstellung des mit dem Magnet im Inneren der Spirale hängenden Spiegels zur sicheren Beobachtung zu bringen.

Richard[6]) beschreibt neue Formen von *Ampèrometern*, welche von Sir W. Thomson construirt wurden.

Lord Rayleigh[7]) construirte ein *Differentialgalvanometer*; dessen einer Drahtkreis von circa 1 Fufs Umfang aus 10 gleichen, 8 Fufs langen isolirten und hinter einander verlötheten Kupfer-

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 634. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 403. — [3]) Ann. Phys. [2] 29, 491. — [4]) JB. f. 1884, 232. — [5]) Phil. Mag. [5] 22, 368. — [6]) Ann. Phys. Beibl. 10, 192. — [7]) Ann. Phys. Beibl. 10, 46.

drähten besteht, während der andere gleich grofse Kreis zehn ebensolche Drähte neben einander verbunden trägt. Die Enden des letzteren Stromkreises wurden mit parallelen, durch eine isolirende Schicht getrennten Kupferstreifen, denen der Strom durch zusammengedrehte Bleistreifen zugeführt wird, verbunden, während entsprechende Vorsichtsmafsregeln für den Kreis des schwächeren Stromes nicht getroffen wurden.

R. Scharfhausen[1]) beschreibt als *Solenoidgalvanometer* eine neue Vorrichtung zur Strommessung. Der weitere Schenkel eines U-förmigen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohres ist mit einer Spirale umgeben. Auf dem Quecksilber in demselben schwimmt ein beiderseits geschlossenes, mit dem unteren Viertel seiner Länge in der Spirale ruhendes Eisenrohr, welches beim Durchleiten des Stromes gehoben oder hinabgezogen wird. Der Stand des Quecksilbers in dem engeren Rohre wird hierbei geändert und die Aenderung, welche von dem Durchmesser desselben abhängt, dient als Mafs des Stromes.

R. Shida[2]) beschreibt einen *Apparat* zur beständigen *Aufzeichnung der Stärke und Richtung veränderlicher Ströme*, der bebesonders zum Studium der Erdströme bei Telegraphenleitungen bestimmt ist.

Die von E. Bichat und R. Blondlot[3]) angegebenen *Apparate für absolute elektrometrische Messungen* sind ohne Zeichnung und Eingehen auf die Theorie nicht wohl zu beschreiben.

H. Pellat[4]) construirte ein absolutes *Elektrodynamometer*, welches die Stromintensität mit einer Genauigkeit von 1/2000 zu messen gestattet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einer langen Spirale mit horizontaler Axe und einer kurzen Spirale mit verticaler Axe im inneren der ersteren. Der Strom wird durch beide Spiralen geleitet; seine Wirkung ist ein Drehungsmoment auf die innere Spirale, demzufolge diese ihre Axe horizontal zu stellen sucht. Zur Messung des Drehungsmomentes

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 47; vergl. übrigens JB. f. 1885, 231. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 96. — [3]) Compt. rend. 102, 753; 103, 245. — [4]) Compt. rend. 103, 1189.

ist die bewegliche Spirale in geeigneter Weise mit einer Wage verbunden.

M. Deprez[1]) construirte ein *Instrument zur beliebigen Erzeugung einer bestimmten Elektricitätsmenge.* Dasselbe besteht aus einer U-Röhre von Glas, deren Schenkel beide in Kugeln endigen, die vor der Lampe geschlossen wurden, nachdem die Röhre mit Wasser, in welchem Phosphorsäure gelöst wurde, gefüllt worden war, so aber, dafs die eine Kugel noch Luft über der Flüssigkeit enthielt, während die andere ganz gefüllt war. In die Wand der gefüllten Röhre, sowie in den oberen Theil des Schenkels unter derselben sind Platindrähte eingeschmolzen, so dafs man ein Elektrodenpaar unter und eins in der Kugel hat. Durch das untere läfst man den Strom gehen, der nun Knallgas entwickelt, welches die Flüssigkeit in den anderen Schenkel drückt und bewirkt, dafs die Luft in der zweiten Kugel comprimirt wird. Der Stand der Flüssigkeit giebt einen Mafsstab für die Gesammtsumme der durch den Apparat geflossenen Elektricität. Der Apparat wird wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt, wenn man zwischen den oberen Platindrähten einen Funken überschlagen läfst. Seine Empfindlichkeit hängt von dem Druck der Luft in der wasserfreien Kugel ab und läfst sich beim Zuschmelzen derselben reguliren.

N. von Klobukow[2]) beschreibt einige *Apparate für elektrochemische Untersuchungen*, ein Universalstativ, einen V-förmigen „Schenkelapparat“ für Elektrolysen u. s. w.

Th. Stanecki[3]) giebt eine Einrichtung an, welche den Zweck hat, den polarisirenden Wasserstoff bei Elementen mit Kupferplatten durch Lüftung unschädlich zu machen. Das *„depolarisirende Element“* Stanecki's besteht aus einem Troge mit der Erregungsflüssigkeit und einer Zinkplatte, sowie einem kupfernen Sternrade mit 16 radial gestellten Kupferdrähten, welche bei der Drehung des Rades abwechselnd in die Flüssigkeit tauchen. Die Verbindung der Leitung mit der Kupferplatte wird ermöglicht,

---

[1]) Compt. rend. 102, 664. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 473. — [3]) Chem. Centr. 1886, 46 (Ausz.).

indem auf der Axe, welche letztere trägt, eine stets in ein Quecksilbergefäfs tauchende Metallscheibe befestigt wird.

Schäfer und Montanus[1]) machten einige Mittheilungen über das *Kalielement von Dun*, in welchem ein hohler Kohlencylinder, der mit Kohlenstücken bis zu zwei Drittel seiner Höhe und mit darauf geschichtetem Kaliumpermanganat gefüllt ist, einem Zinkcylinder in Kalilauge ($^1/_3$) gegenübersteht.

In Pollack's *Regenerativ-Element*[2]) befindet sich auf dem Boden eines mit Salmiak- oder Kochsalzlösung gefüllten Glases ein niedriger Zinkcylinder, darüber ein unten galvanoplastisch verkupferter Kohlencylinder. Durch die secundären Ströme auf dem unteren Ende der Kohle entsteht eine Kupferlösung, aus welcher durch den Hauptstrom das Kupfer regenerirt wird.

Die Mittheilungen von F. Wächter[3]) über die *Artunterschiede der positiven und negativen Elektricität* behaupten eine asymmetrische Anordnung der Niveauflächen bei positiver und negativer Elektricität unter sonst gleichen Bedingungen.

L. Palmieri[4]) hat neue Versuche angestellt, um die Frage nach der *Elektricitätserregung bei der Condensation von Wasserdämpfen* zu entscheiden, namentlich mit Rücksicht auf das negative Resultat, welches Kalischer[5]) erhalten hat. Mit einer 12 cm weiten isolirten Platinschale, welche mit festgestampftem Schnee gefüllt und mit der unteren Platte eines Condensators verbunden war, erhielt Palmieri einen Ausschlag des Goldblattelektroskopes, welcher positive Ladung der unteren Platte anzeigte, wenn die vorher eine Minute lang mit der Erde verbunden gewesene obere Condensatorplatte abgehoben wurde. — Des Weiteren stellte Palmieri Versuche an, um zu zeigen, dafs sich Elektricität bei der Verdunstung des Wassers unter dem alleinigen Einflufs der Sonnenstrahlen bildet.

S. Kalischer[6]) hält hingegen Sein früheres negatives Resultat aufrecht und kritisirt Palmieri's Versuche, von denen

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 504. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 629. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 427. — [4]) Ann. phys. Beibl. 10, 232. — [5]) JB. f. 1883, 191. — [6]) Ann. Phys. [2] 29, 407.

Er glaubt, dafs sie durch Nichtvermeidung von Fehlerquellen unzuverlässig geworden sind. Namentlich soll die Entwickelung von Reibungselektricität bei den Manipulationen mit dem Goldblattelektroskop die Ursache für die beobachteten Ladungen bilden.

L. Sohncke[1]) giebt eine Reihe neuer Bestätigungen für die bereits von Faraday gemachte Beobachtung, dafs Eis durch Reibung mit Wasser positiv elektrisch wird. Auch wurde die positive *elektrische Erregung des Eises* beim Reiben mit verschiedenen anderen Körpern constatirt. Diese Versuche wurden unternommen zur Begründung einer Theorie vom *Ursprung der Gewitterelektricität*, welche einerseits auf der oben erwähnten physikalischen Thatsache ruht und sich andererseits auf die meteorologische Beobachtung stützt, dafs jedesmal vor Ausbruch eines Gewitters Wasserwolken (cumuli) und Eiswolken (cirri, cirrostrati) gleichzeitig am Himmel auftreten.

J. Luvini[2]) machte darauf aufmerksam, dafs das Vorhandensein eines Widerstandes gegen elektrische Entladungen in Gasen und Dämpfen nichts beweise für die Frage, ob die gasförmigen Körper Leiter der Elektricität oder Isolatoren seien. Um die *Elektricitätsleitung der Gase und Dämpfe* zu prüfen, hängt Luvini an parallelen, sehr langen Bündeln von Coconfäden eine Messingkugel und eine Hollundermarkkugel auf und bringt die Fäden in solche Entfernung von einander, dafs die Kugeln sich berühren, wenn sie nicht elektrisirt sind. Eine Ladung der Messingkugel stöfst die Hollundermarkkugel ab, und die Verminderung der ersten Ablenkung giebt bei Anwendung verschiedener Gase und Dämpfe in der Umgebung der Kugeln einen Mafsstab für den in allen Fällen ziemlich constanten Elektricitätsverlust durch Mittheilung an die Staubtheilchen der Luft und durch die sehr geringe Leitung der Aufhängefäden, sowie für den variabeln Verlust an das umgebende Gas. Es zeigte sich, dafs ein solcher nicht vorhanden ist, da die Verminderung der Ablenkung bei mit

---

[1]) Ann. Phys. [2] **28**, 550, vgl. auch Ann. Phys. Beibl. **10**, 58. — [2]) Compt. rend. **103**, 495.

Wasserdampf gesättigter Luft von 16 bis 100°, Wasserstoff, Kohlensäure, Rauch einer ausgelöschten Kerze u. s. w. in derselben Weise erfolgte. Die scheinbare Elektricitätsleitung feuchter Luft ist auf Condensation von Wasserdampf an den Aufhängevorrichtungen zurückzuführen.

L. Palmieri[1]) hat mannigfache Versuche über die bei der Verbrennung der Körper erzeugte Elektricität und die *elektrische Ladung von Flammen* angestellt, woraus Er die allgemeineren Schlüsse zieht, dafs stets bei der Verbindung zweier einfacher Körper Elektricität auftritt, dafs die bei der Elektrolyse elektronegativ erscheinenden Körper bei der Synthese positive Elektricität entwickeln und umgekehrt, und dafs die beim Einsenken des Zinks in Schwefelsäure erhaltene negative Elektricität von dem elektropositiven Zink selbst herrühren könne, ohne dafs sie mit dem Sauerstoff im Wasser in Beziehung stehe.

S. Olearski[2]) theilte einige Versuche über das *diëlektrische Verhalten von Gasmischungen* mit. Dieselben sind von vorwiegend physikalischem Interesse.

E. Cohn und L. Arons[3]) gaben Beiträge zur Lösung der Frage, ob die *Diëlektricitätsconstante* eines Leiters unendlich grofs sei oder ob ihr nicht vielmehr ein endlicher Werth zukomme, der mit dem Leitungsvermögen in gesetzlicher Beziehung stehe. Die Gesichtspunkte der Untersuchung sowohl als die angewendeten Beobachtungsmethoden lassen sich nicht ohne näheres Eingehen auf die mathematische Elektricitätslehre besprechen. Das Resultat der Untersuchung, welche sich auf flüssige Substanzen, eine Mischung von Anilin und *Benzol*, reines *Xylol*, drei Mischungen von Anilin und Xylol in verschiedenen Verhältnissen, eine Mischung von Canadabalsam und Benzol, sowie reines *Ricinusöl*, beschränkte, bringt zur Evidenz, dafs die Vorgänge der veränderlichen Strömung sich bei diesen Flüssigkeiten durch das gleichzeitige und unabhängige Bestehen einer galvanischen Leitung und Entstehen einer diëlektrischen Polarisation er-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 429. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 643. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 454.

klären. — Diëlektricitätsconstante und Leitungsvermögen bestimmen sich indessen nicht gegenseitig. — Die von der Maxwell'schen Theorie geforderte Uebereinstimmung zwischen der Quadratwurzel der auf Luft bezogenen Diëlektricitätsconstanten und dem Brechungsexponenten der Substanz für Strahlen von unendlich grofser Wellenlänge bestätigte sich nicht.

G. Quincke[1]) hat Seine Untersuchungen über die *Eigenschaften diëlektrischer Flüssigkeiten*[2]) fortgesetzt. Die Details der Versuchsanordnungen und Beobachtungen entziehen sich der Besprechung, weshalb im Folgenden nur die Ergebnisse der Untersuchung wiedergegeben werden. — Für grofse elektrische Kräfte wird die *Diëlektricitätsconstante* einer Flüssigkeit wenig kleiner gefunden, wie für kleine elektrische Kräfte, sowohl mit Quincke's elektrischer Wage[2]) als auch mit der Capacität eines Condensators. — Mit der elektrischen Wage ergiebt sich die Diëlektricitätsconstante einer Flüssigkeit 10 bis 50 Proc. gröfser als mit dem Condensator. Der Unterschied beider Bestimmungen ist im Allgemeinen um so gröfser, je gröfser die Diëlektricitätsconstante ist. — In verschiedenen diëlektrischen Flüssigkeiten ist die Schlagweite für dieselbe elektrische Potentialdifferenz verschieden, aber stets viel kleiner als in Luft. — Die zur Funkenbildung im Inneren einer diëlektrischen Flüssigkeit nothwendige elektrische Potentialdifferenz nimmt mit der Schlagweite zu, aber langsamer als diese Schlagweite. — Der elektrische Druck in der diëlektrischen Flüssigkeit bei dem Auftreten des Funkens ist bei gröfserer Schlagweite geringer als bei kleiner Schlagweite. — Die Intensität eines constanten elektrischen Stromes in der Flüssigkeit wächst schneller, als die ihn erregende elektromotorische Kraft. Das Ohm'sche Gesetz gilt nicht mehr für diese Flüssigkeiten. — Einige Erscheinungen sprechen für eine elektrolytische Zersetzung der diëlektrischen Flüssigkeit, sobald die elektrische Kraft in derselben zwischen den Elektroden einen bestimmten Grenzwerth überschreitet, der für verschiedene Flüssigkeiten verschieden grofs ist.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 529. — [2]) JB. f. 1883, 191.

Die Untersuchung J. Curie's[1]) über das *specifische Inductionsvermögen und die Leitungsfähigkeit der Dïelektrica* läfst keinen Auszug zu, so weit es sich um die Methode derselben und die Versuchsanordnungen handelt. Aus den Resultaten ist hervorzuheben, dafs als die besten Dïelektrica *Steinsalz* und *Flufsspath* gefunden wurden; dieselben besitzen kaum Leitungsvermögen. *Quarz*, parallel zur Axe geschnitten, abgespaltene *Topas*platten, *Glimmer*, *Ebonit* sind ebenfalls gute Isolatoren; stärkere Leitung zeigen *Doppelspath* senkrecht zur Axe, *Doppelspath* parallel zur Axe, *Quarz* senkrecht zur Axe, *Schwerspath*, rosenfarbener *Turmalin*, grüner *Turmalin*, *Alaun*, *Glas*. Die von Maxwell aufgestellte *Beziehung zwischen der Leitungsfähigkeit und der Wärmeabsorption* scheint insofern sich zu bestätigen, als die besten Dïelektrica, Steinsalz, Schwefel, Flufsspath, am diathermansten sind. Auch für Ebonit bestätigt sich diese Regel.

B. von Kolenko[2]) hält Hankel's Berichtigung[3]) gegenüber die Gültigkeit Seiner Auffassung betreffend die *Pyroelektricität von Krystallen*[4]) aufrecht und führt neue Versuche an, welche dieselbe zu erweisen geeignet seien.

E. Riecke[5]) veröffentlichte eine eingehende Studie über die *Pyroëlektricität des Turmalins.* Das Ziel der Untersuchung bestand erstens in der Ermittelung des Gesetzes, nach welchem bei der Abkühlung die elektrische Ladung ansteigt und wieder verschwindet, zweitens in der Ermittelung der Abhängigkeit, in welcher das jeweilig erreichte Maximum der Ladung von der Gröfse der Abkühlung steht, und drittens in der Bestimmung der auftretenden Ladungen nach absolutem, elektrostatischem Mafse. — Auf die Methode und die Details der Untersuchung können wir nicht eingehen, dagegen führen wir als das gesicherte Ergebnifs derselben die folgenden Sätze an: Bei der Abkühlung tritt das Maximum der elektrischen Ladung ein, wenn der Turmalin zuvor in seinem ganzen Inneren die Temperatur des Erwärmungsraumes angenommen hatte. — Die einer

---

[1]) Compt. rend. 103, 928. — [2]) Ann. Phys. [2] 29, 416. — [3]) JB. f. 1885, 228. — [4]) JB. f. 1884, 234. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 43.

gleichmäfsigen Erwärmung entsprechende Ladung ist nahezu dieselbe, wie die bei einer ungleichmäfsigen Erwärmung auftretende, wenn die mittlere Temperatur der letzteren der constanten Temperatur der ersteren gleich ist. — Für den Verlauf der elektrischen Ladung bei der Abkühlung wird eine empirische Formel aufgestellt.

H. Schedtler veröffentlichte *experimentelle Untersuchungen über das elektrische Verhalten des Turmalins* [1]), welche mit Hülfe der Kundt'schen Bestäubungsmethode [2]) ausgeführt wurden und mannigfache Aufschlüsse über die Abhängigkeit der pyroelektrischen Erscheinungen von dem Bau der Krystalle und ihrer sonstigen Beschaffenheit geben.

K. Mack [3]) wandte die Kundt'sche Bestäubungsmethode [2]) bei der Untersuchung der *Pyroëlektricität brasilianischer Topase* an. Ueber die Beschreibungen und Zeichnungen der elektrischen Figuren läfst sich nicht referiren. Die Untersuchung führte zu dem Schlufs, dafs der brasilianische Topas in jedem seiner optisch verschieden orientirten Felder eine einzige elektrische Axe besitzt, welche im Allgemeinen mit keiner krystallographischen Hauptaxe zusammenfällt. In je zwei Feldern, welche symmetrisch zu einer der beiden Rhombusdiagonalen liegen, verlaufen auch die elektrischen Axen symmetrisch. Mack weist ferner auf einige Anomalien im optischen Verhalten des brasilianischen Topases hin.

A. Kundt und E. Blasius [4]) gaben einen zur Untersuchung der *Pyroelektricität der Krystalle* nach des Ersteren Bestäubungsmethode [2]) geeigneten Erhitzungs-Apparat an und veröffentlichten Beschreibungen und Zeichnungen von Bestäubungsfiguren auf *Amethyst*platten, sowie einige Bemerkungen über den Einflufs, welchen Risse und Sprünge in einem Krystall auf das pyroelektrische Verhalten desselben ausüben.

Zwischen Lord Rayleigh [5]) und F. Himstedt [6]) fand eine Discussion über die von Letzterem angewendete Methode der

---

[1]) Inauguraldissertation, Marburg. — [2]) JB. f. 1883, 200. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 153. — [4]) Ann. Phys. [2] 28, 145. — [5]) Phil. Mag. [5] 21, 10. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 338.

Ohmbestimmung [1]) statt, wobei Dieser die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode gegenüber den von Lord Rayleigh geäufserten Zweifeln vertheidigt.

F. Uppenborn [2]) bestimmte die Constanten des *Nickelindrahtes*, welcher zur Herstellung von Widerstandsspulen empfohlen wird. Das Nickelin ist ein Metallgemisch vom specifischen Gewicht 8,88, dem specifischen Leitungswiderstand bei 0° von 0,4117 Ohm und dem sehr geringen Temperaturcoefficienten 0,00028. Der Draht wurde von H. Kirchhof in Berlin bezogen.

H. Tomlinson [3]) führte zahlreiche Bestimmungen der Widerstandsänderung aus, welche bei *Kobalt*, *Magnesium*, *Stahl* und *Platin-Iridium* durch longitudinale Zugkräfte hervorgebracht wird. Ein Referat über die zahlreichen Einzelergebnisse der umfangreichen Untersuchung ist unmöglich.

H. Götz und A. Kurz [4]) haben messende Versuche über die Abnahme des *Leitungsvermögens gespannter Drähte* bei Zunahme des spannenden Gewichtes angestellt.

H. Götz [5]) bestimmte die Veränderungen, welche der *Leitungswiderstand von Drähten* beim Durchgange verschieden starker Ströme erfährt, indem Er dieselben zur Vermeidung der Erwärmung in eine mit Wasser gefüllte Rinne legte, Ströme von 1 bis 6 Bunsen'schen Elementen hindurchsandte und mit Hülfe einer Wheatstone'schen Brückencombination und einer Thermosäule von 20 Elementen die Widerstände mafs. Unter anderem ergab sich, dafs bei harten *Kupfer*- und *Neusilber*drähten der Widerstand bei wachsender Stromstärke erst sinkt und dann steigt, bis über den Anfangswerth hinaus. Weiche Kupferdrähte zeigen anfangs constantere Widerstände, welche bei höheren Stromstärken steigen. Weiche Neusilberdrähte zeigen kein bestimmtes Verhalten.

F. Auerbach [6]) untersuchte die Abhängigkeit der *Elektricitätsleitung von Metallpulvern* von ihrer Dichtigkeit und fand, dafs der Leitungswiderstand der in Röhren eingeschlossenen Metallpulver, so lange sie sich annähernd gleichförmig vertheilen

---

[1]) JB. f. 1884, 247; f. 1885, 243. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 772. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 503. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 364. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 709. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 604.

lassen, eine mit abnehmender Dichtigkeit stetig wachsende Gröfse hat. Unter verschiedenen Pulvern desselben Metalls, welche sämmtlich dieselbe durchschnittliche Dichtigkeit besitzen, hat dasjenige den kleinsten Widerstand, dessen Vertheilung am gleichförmigsten ist; also hat beispielsweise das grobkörnigere Pulver den gröfseren Widerstand. Der Widerstand des *Silber*-pulvers ist im Mittel der 7,6ten Potenz seiner Dichtigkeit umgekehrt proportional, und auch bei anderen Pulvern wächst der Widerstand enorm schnell mit abnehmender Dichtigkeit.

F. Calzecchi-Onesti[1]) hält gegenüber Auerbach (oben) Seine Resultate aufrecht, dafs *Metallpulver* bis zu einer gewissen Dichtigkeit den Strom gar nicht, dann aber sofort mit endlicher *Leitungsfähigkeit* leiten. Der Widerspruch kann nach Ihm entweder in der Behandlung der Pulver oder in deren verschiedener Feinheit seinen Grund haben.

C. L. Weber[2]) untersuchte das *elektrische Leitungsvermögen der leicht schmelzbaren Metallgemische* von Rose (48,90 Thle. Bi, 23,55 Sn, 27,54 Pb), Lipowitz (49,98 Bi, 12,76 Sn, 26,88 Pb, 10,38 Cd) und Wood (55,74 Bi, 13,73 Sn, 13,73 Pb, 16,80 Cd). Dieselben verringern, wie die gewonnenen Zahlentabellen und Curven zeigen, ihren Widerstand nur sehr wenig mit abnehmender Temperatur, wenn sie sich im flüssigen Zustande befinden. Beim Erstarren zeigt sich ebenso wie bei den reinen Metallen eine plötzliche Abnahme des Widerstandes, jedoch nicht so stark, wie bei diesen. Bei Abkühlung unter dem Erstarrungspunkt erfolgt wieder eine regelmäfsige Verminderung des Widerstandes, wobei indessen in der Nähe von 20 bis 30° ein zweiter kleinerer Sprung eintritt. — Beim Erwärmen tritt diese Anomalie nicht auf, und der den Schmelzpunkt charakterisirende Sprung tritt bei höherer Temperatur ein, als beim Abkühlen.

T. C. Mendenhall[3]) hat Beobachtungen über die *Elektricitätsleitung von weichem Kohlenpulver unter Druck* angestellt, aus denen hervorgeht, dafs der Leitungswiderstand der Kohle in der

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 772. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 145. — [3]) Phil. Mag. [5] 22, 358.

Form von zusammengeprefstem Lampen*rufs* stark mit dem Druck, dem sie unterworfen ist, variirt. Ein kleiner Theil dieser Veränderung rührt zweifellos von dem Oberflächencontact zwischen der Kohle und den Elektroden her, während der weitaus gröfsere Theil der Veränderung als eine wirkliche Widerstandsänderung der Kohle erscheint. Uebrigens ist dieselbe starken Schwankungen unterworfen.

E. Hagenbach's Abhandlung [1]) über die *Fortpflanzung der Elektricität im Telegraphendraht* entzieht sich wegen des vorwiegend mathematisch-physikalischen Inhaltes unserer Berichterstattung. Sie enthält aufser der Mittheilung eigener Bestimmungen auf schweizerischen Telegraphenlinien einen Abschnitt, welcher die Resultate älterer Versuche zusammenstellt und dieselben mit Hülfe des Ladungsgesetzes in annähernde Uebereinstimmung zu bringen sucht.

Eine von A. Föppl [2]) vorgeschlagene Methode, die absolute *Geschwindigkeit des elektrischen Stromes* zu bestimmen, ist von wesentlich theoretischem Interesse.

R. Colley [3]) bespricht Versuche, mittelst Seiner neuen Methode zur Erzeugung elektrischer Schwingungen das *Verhältniss zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektricitätsmenge* zu bestimmen.

Aus F. Himstedt's [4]) Bestimmung des *Verhältnisses zwischen der elektrostatischen und der elektromagnetischen Einheit der Elektricität* läfst sich nur das Resultat berichten, da eine Besprechung der Methode ohne Eingehen auf die mathematische Theorie nicht möglich ist. Er fand für die in der neueren Literatur mit v bezeichnete Constante $30{,}074 . 10^9$ cm/sec im Mittel.

F. und W. Kohlrausch [5]) geben ausführlichen Bericht über die Methoden und Versuchsanordnungen, von welchen Sie bei Ihrer Bestimmung des *elektrochemischen Aequivalents des Silbers* Gebrauch gemacht haben. Das Schlufsresultat ist in guter Uebereinstimmung mit dem nach anderer Methode von Lord Rayleigh [6])

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 377. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 410. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 1. — [4]) Ann. Phys. [2] 29, 560. — [5]) Ann. Phys. [2] 27, 1. — [6]) JB. f. 1884, 239; vergl. auch JB. f. 1885, 224 (Mascart).

gefundenen, nämlich $E = 0{,}011183[\mathrm{cm}^{-1/2}\ \mathrm{g}^{1/2}]$, d. h. der Strom von 1 Ampère scheidet in einer Secunde 1,1183 mg Silber ab.

H. le Chatelier[1]) prüfte die Gültigkeit der Formel für die *elektromotorische Kraft von Thermoelementen bei verschiedenen Temperaturen*, da dieselbe ($E = at + bt^2$) bisher nur bis zu 400° verfolgt worden war. Die Elemente wurden aus Drähten von 1 m Länge hergestellt; die eine Löthstelle wurde auf der Temperatur des schmelzenden Eises erhalten, die andere mit einer schützenden Schicht von Magnesia umgeben und mit einem Blatt eines schmelzbaren Metalles umwickelt, welches dann erhitzt und geschmolzen wurde. Die folgende Tabelle giebt die Coefficienten a und b für verschiedene Combinationen unter der Voraussetzung, dafs E in Mikrovolts gemessen werde.

	Natur der Elemente	Temperatur-intervalle	Werth der Coefficienten	
			a	$1000\,b$
1.	Pt, käufliches / Pd, käufliches . . .	0 bis 1500°	+ 1,4	+ 7
2.	Pt, rein geschmolzen / Pd, geschmiedet	0 bis 1500°	+ 4,3	+ 7,3
3.	Pt, rein geschmolzen / Pt, mit 10 Proc. Ir	0 bis 1000°	— 8,6	— 3,6
		1000 bis 1775°	— 12,2	+ 0,6
4.	Pt, rein geschmolzen / Pt, mit 20 Proc. Ir	0 bis 1000°	— 11,3	— 5,2
		1000 bis 1775°	— 16,8	— 0,2
5.	Pt, rein geschmolzen / Pt, mit 10 Proc. Rh	0 bis 1300°	— 4,3	— 4,4
		1300 bis 1775°	— 14,5	+ 3,1
6.	Pt, rein geschmolzen / Pt, mit 5 Proc. Cu	0 bis 1500°	— 1,3	— 2,4
7.	Pt, rein geschmolzen / Fe, geschmiedet	0 bis 700°	— 16,6	+ 9,6
		700 bis 1000°	— 2,5	— 10,5

Derselbe[2]) machte eine vorläufige Mittheilung über einige Beobachtungen, die *Thermoëlektricität des Jodsilbers* be-

[1]) Compt. rend. **102**, 819. — [2]) Compt. rend. **102**, 917.

treffend, welche indessen von anderen Forschern schon constatirt wurden [1]).

J. A. Ewing [2]) vervollständigt durch eine Untersuchung über den Einfluſs von Zug und Magnetisirung auf die *thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens* frühere Arbeiten hierüber [3]). Die Mittheilung ist eine kurze Uebersicht über den Inhalt einer späteren Veröffentlichung.

G. Chaperon [4]) studirte das *thermoëlektrische Verhalten einiger Substanzen*, welche zwischen eine von kaltem Wasser durchflossene dünne Silberröhre und einen eine schmelzbare Legirung enthaltenden und erhitzten eisernen Tiegel mit constantem Druck gepreſst wurden. Die elektromotorischen Kräfte wurden mit Hülfe eines Lippmann'schen Elektrometers gemessen. Dieselben schwankten sehr für verschiedene Stücke derselben Substanz, weshalb eine Wiedergabe der erhaltenen Zahlenwerthe unthunlich ist.

W. Donle [5]) lieferte einen Beitrag zu der Frage über das *thermoëlektrische Verhalten von Flüssigkeiten.* Die Methode der Untersuchung, bei welcher eine von der älteren Wild'schen abweichende Anordnung der Flüssigkeiten angewandt wurde, läſst sich nicht wohl kurz auseinandersetzen. Die Resultate können ebenfalls nicht im Einzelnen dargestellt werden, zumal sie wegen der vielen Fehlerquellen, mit denen solche Untersuchungen zu kämpfen haben, erheblich unter einander und von denjenigen älterer Experimentatoren abweichen. Die durch Erwärmung hervorgerufene Potentialdifferenz ergab sich bei allen untersuchten Combinationen von Flüssigkeiten der Temperaturdifferenz der Berührungsstellen im Allgemeinen nur annähernd proportional; indessen scheint für jede der in Berührung gebrachten Lösungen eine Concentration zu existiren, bei welcher die Proportionalität stattfindet. Die untersuchten *Chloride* lassen sich zu einer Reihe ordnen, so daſs der Thermostrom immer von

---

[1]) W. Kohlrausch, JB. f. 1882, 151. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 246. — [3]) JB. f. 1881, 92. — [4]) Compt. rend. 102, 860. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 574.

der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, falls Chlornatrium stets den einen der beiden Elektrolyten bildet: $(NH_4)Cl$, KCl, $NaCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CuCl_2$, HCl. — Die thermoelektromotorische Kraft nimmt im Allgemeinen zu, wenn der Salzgehalt eines der Elektrolyten abnimmt; nur bei den Combinationen $H_2SO_4/CuSO_4$, $CuSO_4/CuCl_2$, $Na_2SO_4/NaCl$, $NaCl/CuCl_2$, $NaCl/(NH_4)Cl$ wächst sie, wenn der Salzgehalt des zweiten Elektrolyten zunimmt. — Der thermoelektrische Strom ist gleich gerichtet mit dem Strom, der bei der Berührung der Elektrolyten entsteht. Bei Salzen derselben Säure ist der Thermostrom von gleicher Richtung, wie bei dem Contact der in den Salzen enthaltenen Metalle.

G. Forbes[1]) stellte eine *Combination von Thermosäule und Galvanometer* her, indem Er aus zwei halben Röhren von *Wismuth* und *Antimon* einen Cylinder durch Löthen zusammensetzt und die Löthfugen dünn feilt; in das Innere des Cylinders wird ein Magnet mit Spiegel gehängt und das Ganze mit einem massiven Messinggehäuse (der Dämpfung wegen) umgeben. Der Apparat erwies sich viel empfindlicher, als eine gewöhnliche Thermosäule mit Galvanometer, indem die durch Bestrahlung der Löthfuge entstehenden Thermoströme viel geringeren Widerstand haben, als in der gewöhnlichen Thermosäule. — Eine noch empfindlichere Anordnung wurde durch Zusammenlöthen zweier trapezoidischer Blöcke von Wismuth und Antimon, und Durchbohren eines Loches von 1 cm Weite nahe an der schmalen Seite, so dafs die Axe des Loches in der Löthebene liegt, erhalten; in das Loch wird wieder eine „Thomson-Zelle“ (leichter Glasspiegel mit Magnet an einem sehr kurzen Conconfaden) gesteckt.

Die Abhandlung von H. Haga[2]) über die *Fortführung der Wärme durch den Strom* betrifft das sogenannte Thomson'sche Phänomen, d. h. die Erscheinung, dafs in einem metallischen Leiter, in welchem ein Strom von einem Querschnitt bestimmter Temperatur zu einem anderen, der auf einer anderen Tempe-

---

[1]) London R. Soc. Proc. 40, 217. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 179.

ratur erhalten wird, fliefst, eine Wärmemenge aufser der in dem Joule'schen Gesetz auftretenden erzeugt wird. Das Vorhandensein des Thomson-Effectes in *Quecksilber*[1]) wird nach einer Methode, die ohne Eingehen auf die Details nicht besprochen werden kann, untersucht. Es wurde constatirt, dafs das Thomson'sche Phänomen in Quecksilber negativ ist und in Betreff seiner Gröfse ergab sich, dafs dieselbe 3,5 mal kleiner ist als für Wismuth, worin nach Le Roux das Phänomen am stärksten auftritt.

E. Naccari und A. Battelli[2]) haben eine Untersuchung über das *Peltier'sche Phänomen* in *Flüssigkeiten* angestellt. Die Versuchsanordnung läfst sich kurz folgendermafsen charakterisiren: Vermittelst Metall-Endelektroden wird ein Strom durch einen Glascylinder, in welchem zwei verschiedene Flüssigkeiten über einander geschichtet sind, von unten nach oben und durch einen zweiten gleichen Cylinder von oben nach unten geleitet. Die Berührung der Flüssigkeiten wird durch je eine Pappscheibe vermittelt und auf diese wird in jedem der beiden Cylinder in geeigneter Weise die Kugel eines empfindlichen Thermometers gebracht. Durch Vergleichung der thermischen Effecte mit den veränderlichen Stromstärken ergab sich die Gröfse des Peltier'schen Phänomens nahezu proportional der Stromstärke. Untersuchungen verschiedener Sulfate und Chloride führten zu dem Schlusse, dafs das Peltier'sche Phänomen bei Flüssigkeiten von derselben Gröfsenordnung ist wie bei Metallen, während natürlich seine Gröfse von der Natur der Flüssigkeiten abhängt.

Dieselben[3]) geben in einer weiteren Mittheilung die Resultate an, welche Sie bei Combinationen von *Lösungen*, in denen gleich viele Moleküle der Salze enthalten waren, erhielten. Ferner wurden verschieden concentrirte *Salzlösungen* von Nitraten, Salpetersäure, Oxalaten, Acetaten, Jodiden, Bromiden, Jodsäure mit Rücksicht auf das Peltier'sche Phänomen unter-

---

[1]) Vergl. F. Braun, JB. f. 1885, 250 f. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 118. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 774.

sucht. Es ergab sich, dafs beim Contact zweier verschieden concentrirter Salzlösungen stets die concentrirtere thermoëlektrisch das höhere Potential annimmt; bei den Säuren findet das Umgekehrte statt.

G. Gore [1]) stellte Untersuchungen über die Gröfse des *Peltier'schen Effectes* bei verschiedenen *Temperaturen* an, indem Er einen Strom von bestimmter Stärke durch Thermoelemente sandte, welche in einem durch Wasser erhitzten Luftbade auf verschiedene Temperaturen gebracht wurden, und dann die Elemente nach Loslösung von der stromgebenden Kette mit einem Galvanometer verband.

A. v. Ettingshausen und W. Nernst [2]) beobachteten und untersuchten eine Erscheinung, welche wahrscheinlich mit dem *Hall'schen Phänomen* in Zusammenhang steht. Eine rechteckige *Wismuth*platte, etwa 5 m lang, 4 cm breit und 2 mm dick, mit zwei an den längeren Seiten einander gegenüber liegenden Elektroden versehen, wurde in das Feld eines Elektromagnets gebracht, so dafs die Kraftlinien die Ebene der Platte senkrecht schnitten; dieselbe wurde durch federnde Kupferbleche getragen, in welche sie an den kürzeren Seiten eingeklemmt war, jedoch geschützt vor directer metallischer Berührung durch zwischengelegte Glimmerblätter. Bei Erhitzung des einen oder des anderen Kupferbleches durchfliefst ein *Wärme*strom der Länge nach die Platte; man beobachtet dann an einem Galvanometer, dessen Multiplicatorwindungen mit den Plattenelektroden verbunden sind, einen dauernden galvanischen Strom, sobald das magnetische Feld hergestellt wird. Die Richtung dieses Stromes wechselt mit der Art der Magnetisirung und mit der Richtung des Wärmestroms in der Platte; wird dem Wismuth von beiden Seiten Wärme zugeleitet, so verschwindet die Wirkung des Magnets.

E. van Aubel [3]) hat weitere Untersuchungen über die Frage, ob das *Hall'sche Phänomen in Diëlektricis* existire, an-

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 359. — [2]) Ann. Phys. [2] 29, 343. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 280.

gestellt und zwar mit negativem Erfolge, wie bei der ersten Arbeit [1]).

Lord Rayleigh [2]) hat im Anschlufs an eine frühere Untersuchung weitere Studien über die *elektromotorische Kraft* der von Ihm als Normalelement empfohlenen *Clarke'schen Zelle* angestellt, auf Grund deren Er eingehende Vorschriften für die Construction derselben giebt.

W. von Uljanin [3]) vergleicht einige Methoden zur *Messung elektromotorischer Kräfte* hinsichtlich der Zuverlässigkeit ihrer Resultate. Die Vergleichung betrifft die Compensationsmethode von du Bois-Reymond, die von H. S. Carhart angegebene Anordnung [4]) und die elektrometrische Bestimmung.

H. Jahn [5]) giebt im Anschlufs an die Arbeiten von Czapski [6]) und Gockel [7]) neue Bestätigungen für die Richtigkeit des von Helmholtz'schen Satzes, dafs diejenigen galvanischen Elemente, deren *elektromotorische Kraft* mit steigender Temperatur zunimmt, *Wärme* aus ihrer Umgebung aufnehmen, während die Elemente mit negativen Temperaturcoefficienten Wärme abgeben. Die untersuchten Elemente wurden in ein Calorimeter gebracht, damit die erzeugte oder absorbirte secundäre Wärme direct gemessen werden konnte. — Die nachfolgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die gewonnenen Resultate. Die Werthe der „Stromwärmen", welche in derselben aufgeführt werden, sind aus Messungen der elektromotorischen Kräfte und Stromstärken gewonnen; die Wärmemengen beziehen sich auf ein in Milligrammen ausgedrücktes Atomgewicht des zweiwerthigen Kation. Die Ziffern I. bis VI. bezeichnen die untersuchten Elemente; I. ist ein Daniell'sches Element, III. bis V. sind Elemente von Warren de la Rue mit verschieden concentrirten Erregungsflüssigkeiten. Die specielle Zusammensetzung war die folgende:

---

[1]) JB. f. 1885, 229. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 79. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 657. — [4]) JB. f. 1884, 240. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 21. — [6]) JB. f. 1884, 242. — [7]) JB. f. 1885, 241.

I. Cu in $CuSO_4$, mit 100 H_2O; Zn in $ZnSO_4$ mit 100 H_2O;
II. Cu in $Cu(C_2H_3O_2)_2$, Pb in $Pb(C_2H_3O_2)_2$ mit 100 H_2O;
III. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 100H_2O;
IV. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 50H_2O;
V. Ag in AgCl, Zn in $ZnCl_2$ mit 25H_2O;
VI. Ag in AgBr, Zn in $ZnBr_2$ mit 25H_2O.

	Elektrom. Kraft bei 0°	Strom-wärme	Chemische Wärme	Temperatur-coefficient	Secundäre Wärme Calorien	
	Volt	Calorien	Calorien	Volt	gefunden	berechnet
I.	1,0962	50,526	50,110	+ 0,000 084	— 0,416	— 0,428
II.	0,47643	21,96	16,523	+ 0,000 385	— 5,437	— 4,844
III.	1,0306	47,506	52,17	— 0,000 409	+ 4,66	+ 5,148
IV.	1,0171	46,896	49,082	— 0,000 21	+ 2,186	+ 2,644
V.	0,9740	44,908	47,147	— 0,000 202	+ 2,239	+ 2,54
VI.	0,84095	38,772	39,936	— 0,000 106	+ 1,164	+ 1,334

Derselbe[1]) theilte in einer zweiten Abhandlung Versuche über die *Elemente* Silber in Silbernitrat gegenüber Blei in Bleinitrat respective gegenüber Kupfer in Kupfernitrat mit, welche ebenso wie die vorhin besprochenen die theoretischen Voraussetzungen über die Beziehung zwischen dem Temperaturcoefficienten und der secundären Wärme eines Elementes sowohl quantitativ als qualitativ bestätigen.

Zwischen W. E. Ayrton und J. Perry[2]) einerseits und O. Lodge[3]) andererseits wurde eine die Ansichten beider Parteien über den *Sitz der elektromotorischen Kraft* zu prägnantem Ausdruck bringende Discussion geführt, welche an eine Abhandlung des Letzteren vom vorigen Jahre[4]) anknüpft. Gegen die Contacttheorie von Lodge wird folgendes Experiment geltend

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 491. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 51. — [3]) Phil. Mag. [5] 21, 263. — [4]) JB. f. 1885, 237.

gemacht: die Contactdifferenz von Kupfer bei der Temperatur 16° mit reinem Quecksilber bei 16° wurde gemessen zu 0,308 Volt; Quecksilber bei 16° gab mit Quecksilber bei 26° 0,75 Volt, Quecksilber bei 26° mit Kupfer bei 16° — 1,5 Volt. Wären diese Zahlen die Mafse wirklicher Contact-Potential-Differenzen, so müfste ein Thermoelement, bestehend aus zwei Kupferstäben von 16°, in zwei durch einen mit Quecksilber gefüllten Heber verbundenen Quecksilbergefäfsen, von denen das eine auf 26° erwärmt wird, eine elektromotorische Kraft gleich der Summe der erwähnten Contactkräfte haben, nämlich etwa 0,5 Volt, während in Wirklichkeit eine solche elektromotorische Kraft nicht auftritt. — Beide Parteien nehmen die Resultate der Untersuchung von J. Hopkinson[1]) für sich in Anspruch.

W. Ostwald[2]) drückt O. Lodge (oben) Seine Beistimmung zu dessen Ansicht über den *Ursprung der elektromotorischen Kraft* in Volta'schen Zellen aus und giebt eine Methode an, die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Flüssigkeit sowie zwischen zwei Flüssigkeiten elektromotorisch zu bestimmen.

J. Brown's[3]) Abhandlung „*Theorie der Volta'schen Wirkung*", in welcher neue Beiträge zur Lösung der Frage nach dem Ursprung der sogenannten *Contactelektricität* gegeben werden, läfst nicht wohl einen kurzen Auszug zu. Brown wird durch Seine Versuchsresultate zu dem Schlusse geführt, dafs die Potentialdifferenz bei zwei sich berührenden Metallen durch die chemische Wirkung einer dünnen Schicht von Gas oder condensirtem Dampf veranlafst wird, und dafs die beiden Platten und die Flüssigkeitsschicht zwischen denselben als ein galvanisches Element aufzufassen sind.

E. van der Ven[4]) stellte Beobachtungen an über die Art, wie die *elektromotorische Kraft der Kette mit Kupferoxyd* (von de Lalande[5]) sich mit der Behandlung ändert.

---

[1]) JB. f. 1885, 237. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 70. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 41, 294. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 116. — [5]) JB. f. 1883, 201.

C. Toscani[1]) folgert aus Versuchen an Zink-Kohlen- resp. Zink-Platinelementen, dafs die für die Strombildung nützliche *chemische Wirkung* einer Oberfläche der chemisch activen *Elektrode* dem Quadrate ihres Abstandes von der Mitte der chemisch inactiven Elektrode umgekehrt proportional sei. Auch bei Anwendung mehrerer Zinkplatten soll der Antheil einer jeden Oberfläche an der gemeinsamen Wirkung umgekehrt proportional dem Quadrat ihres Abstandes von der Mitte der Kohlen- oder Platinelektrode sein.

E. Corminas[2]) untersuchte die *elektromotorischen Kräfte* der Combination *Natrium-Kohle* mit verschiedenen Flüssigkeiten. Die Kohlenelektrode befand sich in einer Thonzelle, gegen welche ein um einen Kupferdraht geprefstes Natriumstück drückte. Die untersuchten Flüssigkeiten waren: $NaOH$, HCl (rauchend), H_2SO_4 30 Vol. mit H_2O 100 Vol., $NaNO_3$ 30 Vol. mit H_2SO_4 10 Vol., $KClO_3$ gesättigt, $KClO_3$ 13 Vol. mit H_2SO_4 6 Vol., $KClO_3$ 50 Vol. mit HCl 50 Vol., $K_2Cr_2O_7$ 100 Vol. mit H_2SO_4 30 Vol., HNO_3 rauchend, $KMnO_4$ gesättigt, $KMnO_4$ 100 Vol. mit H_2SO_4 30 Vol., $KMnO_4$ 55 Vol. mit H_2SO_4 50 Vol. Die elektromotorischen Kräfte ergaben sich gleich, respective 3,0, 3,2, 3,3, 3,3, 3,5, 3,6, 3,6, 3,8, 3,8, 4,0, 4,5, 4,5 Volts.

E. F. Herroun[3]) führte Messungen der *elektromotorischen Kraft verschiedener Zinnzellen* aus, bei welchen Zinnplatten in der Lösung eines Zinnsalzes einem Metall in der Lösung eines seiner Salze gegenübergestellt war. Es ergab sich für die Kette Zink-Zinksulfat-Zinn-Zinnsulfat 0,519 bis 0,535 Volt, je nach dem Gehalt der Zinnlösung an freier Schwefelsäure und der Oberflächenbeschaffenheit der Zinnplatte. Zinn und Kupfer in Lösungen ihrer Sulfate gaben 0,058 bis 0,062 Volt; Schwefelsäure statt des Zinnsulfats erhöhte die elektromotorische Kraft auf 0,59 Volt. Cadmium und Zinn in den Sulfaten gab 0,335 Volt, Zink und Zinn in den Chloriden 0,549 Volt, Cadmium und Zinn in den Chloriden 0,249 Volt, Zink und Zinn in den Jodiden 0,485 Volt im Mittel.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 239. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 187. — [3]) Phil. Mag. [5] 21, 13.

A. P. Laurie[1]) unterzog die *elektromotorische Kraft* von Zellen, welche Zink in Jodlösung enthielten, einer eingehenden Untersuchung, um die *Verbindungswärme von Zink mit Jod* mit Hülfe derselben zu bestimmen. Die untersuchten Combinationen enthielten einen Zink- und einen Platinstab, resp. einen Zinkstab und einen mit Kupferjodür überzogenen Kupferdraht in wässeriger Lösung von Jodzink, welche freies Jod enthielt. Die Untersuchung führte zu dem vorläufigen Ergebnifs, dafs die elektromotorische Kraft einer solchen Jodzelle mit einer nahezu gesättigten Zinklösung, in welcher der Einflufs der Lösungswärme von Zinkjodid nicht zu Tage tritt, nämlich 1,104 Volt, ziemlich gut übereinstimmt mit demjenigen Werth, welcher aus den calorimetrischen Bestimmungen der Verbindungswärme von Zink und Jod sich berechnet zu 1,085 Volt.

Derselbe[2]) bestimmte die *elektromotorische Kraft* einer Kette *Platin* und *Cadmium* in Jodcadmiumlösung mit einer kleinen Menge Jod, indem Er die Cadmiumplatte von 10,6 qcm Fläche in dem mit einer 90 qcm grofsen Platinfolie belegten Glasgefäfse durch ein Uhrwerk in Rotation versetzte (zwei- bis dreimal in der Secunde), um den Einflufs der Polarisation zu beseitigen. Mit dem Galvanometer gemessen, ergab sich die elektromotorische Kraft gleich 1,076 Volt, während die elektrometrische Messung 1,074 Volt ergab.

In Fortsetzung dieser Untersuchung bestimmte Derselbe[3]) die Aenderungen der *elektromotorischen Kraft* bei wechselnden Mengen von freiem Jod, variabelem Jodcadmiumgehalt u. s. w.

A. P. Laurie[4]) besprach ferner eine Untersuchung von A. Wright[5]) über die *elektromotorische Kraft von Zellen mit Aluminiumelektroden*. Wright hat gefunden, dafs die elektromotorische Kraft dieser Zellen nicht allein von der aus thermochemischen Daten abgeleiteten abweicht, sondern sogar das entgegengesetzte Vorzeichen hat. Zur Erklärung nimmt Derselbe die „thermovoltaische Constante" zu Hülfe. Laurie bestätigt

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 289. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 409. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 700. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 213. — [5]) JB. f. 1885, 238 ff.

die Richtigkeit der Beobachtung, erklärt dieselbe aber durch die Bildung von Oxydschichten auf der Aluminiumplatte.

S. Pagliani[1]) leitete aus einer Reihe von Messungen der *elektromotorischen Kräfte beim Contact von Flüssigkeiten*, in welche gleiche, sorgfältig gereinigte Platindrähte tauchen, zunächst die Schlufsfolgerung ab, dafs zwischen den Elektroden und den Flüssigkeiten keine elektromotorische Kraft vorhanden sei, dafs also nur der Contact der Flüssigkeiten die Quelle des Stromes bilde. — Aus den Resultaten der Untersuchung ist hervorzuheben, dafs sich für die Richtung der Ströme keine allgemeine Regel geben läfst; zwischen den *Sulfaten* von K, Na, Li, Mg, Cd, Zn und Cu geht der Strom vom ersten zum letzten. Mit wachsender Concentrationsdifferenz nimmt die elektromotorische Kraft zu. Bei Combinationen von Sulfaten mit concentrirten Lösungen von *Schwefelsäure* wächst sie mit der Verdünnung der letzteren; bei verdünnten Lösungen der Säure nimmt sie mit Verdünnung der Salzlösung ab u. s. w. — Bei geeigneten Concentrationen würde zwischen den Lösungen der Sulfate von K, Na, Li, Mg, Ni, Fe, Mn, Cd, Zn, Cu, Co, Al der Strom im Element von jedem Salz zum folgenden gehen.

W. E. Case[2]) giebt unter dem Titel: „ein neues Mittel, um *Wärme* in *elektrische Energie* zu verwandeln“ Nachricht von einem *Element*, welches bei gewöhnlicher Temperatur keine elektromotorische Kraft besitzt, aber bei der Erwärmung einen Strom von steigender Kraft liefert. Dasselbe gründet sich auf die chemische Thatsache, dafs aus einem Gemisch der Lösungen von *Chromchlorid* und *Zinnchlorid* metallisches Zinn niederfällt, aber bei Erhitzung des Gemisches bis zum Siedepunkte wieder gelöst wird. Entsprechend diesem Vorgange fand Case, dafs die Zelle Zinn, Chromchloridlösung, Platin oder Kohle elektromotorisch wirkt in um so höherem Grade, je stärker sie erwärmt wird. Die höchste beobachtete *elektromotorische Kraft*, bei einer dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur, war 0,2607 Volt.

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 710. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 345.

Th. Grofs[1]) giebt eine ausführliche Darlegung Seiner Versuche, eine neue Entstehungsweise *galvanischer Ströme durch Magnetismus* betreffend, über welche bereits berichtet wurde[2]).

In einer Fortsetzung Seiner[3]) Untersuchungen über *Concentrationsströme* hat J. Moser[4]) sich über die *elektromotorische Verdünnungsconstante* von *Salzlösungen* verbreitet, ausgehend von der Aufgabe zu erforschen, ob, wie die Wanderung der *Jonen* selbst, nicht auch der Concentrationsstrom sich charakterisiren lasse: 1) Durch eine Constante für jedes Salz und 2) durch eine solche für jedes Jon. Der Theorie gemäfs zeigte sich, dafs die gleiche elektromotorische Kraft in den Lösungen entstand, wenn die Verdünnung einer Salzlösung an der Anode doppelt so stark wie an der Kathode genommen wurde, und nannte Er somit die derart sich ergebende Constante die elektromotorische Verdünnungsconstante eines *Salzes*. Zu ihrer Bestimmung bei einer Reihe von Salzen ergaben sich allerdings Schwierigkeiten, wesentlich darin bestehend, dafs nicht nur die Elektroden gleich sein und bleiben müssen, sondern auch die Lösungen sich nicht zersetzen dürfen, noch auch keine directe chemische Einwirkung der Lösung auf die Elektroden stattfinden darf. Gute Resultate lieferten folgende Salze, für welche die Constanten in Millivolt beigefügt sind: *essigsaures Blei* (2,6), *salpetersaures Blei* (8,3); *essigsaures Zink* (5,9), *salpetersaures Zink* (11,6). Diese Zahlen zeigen aber unter sich, sofern man die Werthe für essigsaures resp. salpetersaures Salz des verschiedenen Metalls als auch für das gleiche Metall diejenigen des Essigsäure- resp. Salpetersäurerestes vergleicht, die resp. constanten Differenzen 3,3 (für Metall), 5,7 (für Säurerest) in Millivolt; wodurch es wahrscheinlich wird, dafs nicht nur jedem Salze, sondern auch jedem *Jon* eine elektromotorische Verdünnungsconstante zukommt. — Aus theoretischen Betrachtungen folgerte Er ferner, dafs die *elektromotorischen Verdünnungsconstanten* eines Salzes ohne und mit Ueberführungszahl sich zu einander verhalten, wie die

---

[1]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1373. — [2]) JB. f. 1885, 247. — [3]) JB. f. 1885, 246. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 273.

molekulare Leitungsfähigkeit des Anions zur Summe der molekularen Leitungsfähigkeiten beider *Jonen*.

Kalischer[1]) theilte gelegentlich eines Vortrages über die *Selenzellen* mit, dafs das Selen in der für die elektromotorische Lichtwirkung erforderlichen Modification am besten erhalten wird, wenn man dasselbe kurze Zeit auf ca. 190° erwärmt und dann abkühlt, so dass der Procefs, durch welchen das Selen in die krystallinische Form übergeführt wird, ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nimmt.

F. Streintz und E. Aulinger[2]) veröffentlichten in einer Abhandlung über die *galvanische Polarisation des Bleies* Experimentaluntersuchungen über die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt. Nach verschiedenen Methoden wurde jede Accumulatorplatte getrennt mit einer neutralen Platte verglichen, und so ergab sich zunächst, dafs die Potentialdifferenz zwischen Zink und an der Luft oxydirtem Blei in concentrirter Zinkvitriollösung resp. in verdünnter Schwefelsäure 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, während blankes Blei nur 0,45 Volt giebt, woraus erhellt, dafs durch Oxydation die Potentialdifferenz bedeutend erhöht wird. — Ferner wurde die Potentialdifferenz zwischen Zink und einer mit Wasserstoff beladenen Bleiplatte bei geschlossenem Strom zu — 0,29 Volt bestimmt, während beim Oeffnen der Kette das Elektrometer sogleich + 0,45 Volt zeigte. Hieraus ist zu schliefsen, dafs der durch Elektrolyse abgeschiedene *Wasserstoff* nur so lange elektromotorisch wirkt, als er erneuert wird. Bei Unterbrechung der Elektrolyse hört die Polarisation auf und die Bleiplatte verhält sich wie eine auf mechanischem Wege von Oxyd gereinigte; in den Accumulatoren besteht somit der Einfluss des Wasserstoffes einzig in der Desoxydation der *Blei*platte. — Während der Entladung eines Accumulators nach Planté, welcher 30 Minuten lang formirt wurde, war die Potentialdifferenz einer Zinkplatte in Zinkvitriollösung gegen die superoxydirte Bleiplatte 2,70 Volt und dieser Werth

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 850 (Ausz.). — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 178.

wurde nicht erheblich verringert, während die mit Wasserstoff bedeckte Elektrode nur wenige Minuten die Potentialdifferenz von 0,45 Volt zeigte und dann sprungweise einen sehr hohen Werth (von über 2 Volt) erreichte. Der schnelle Verfall des Accumulators von 2,25 Volt bis zu 0,55 Volt nach fünf Minuten rührt demnach nicht von einer Desoxydation der Superoxydplatte, sondern von der schnellen Oxydation der Wasserstoffplatte her.

L. Graetz[1]) wurde durch die Ueberlegung, dafs starke Druckkräfte die Energie der Molekularbewegung in festen Körpern in derselben Weise erhöhen werden, wie starke Temperaturerhöhungen, zu einer Untersuchung der *Leitungsfähigkeit von festen Salzen unter hohem Druck* veranlafst. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einen Hohlcylinder aus Gufsstahl gefüllt und durch einen Prefsstempel unter Anwendung einer starken Schraubenpresse zusammengedrückt. Die Untersuchung, welche sich auf Jodsilber, Chlorsilber, Bromsilber, Chlorblei, Bromblei und Jodblei bezog und bis zu 4000 Atmosphären Druck ging, zeigte, dafs die Vermuthung richtig war und dafs beispielsweise *Jodsilber* durch den Maximaldruck dieselbe Leitungsfähigkeit erlangt, wie durch eine Temperaturerhöhung auf 134 bis 138°.

Th. Andrews[2]) hat im Anschlufs an eine frühere Arbeit[3]) Versuche angestellt über den *Widerstand geschmolzener Haloide beim Erstarren*, verglichen mit dem einiger anderer Körper und von Glas. Aus denselben ergiebt sich, dafs die Haloidsalze unter ihren Schmelzpunkten den Strom nicht leiten, während einige andere untersuchte Salze, nämlich K_2CO_3, KNO_3, $KClO_3$ und $KHSO_4$, sowie bleifreies Glas noch bis zu verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen Leitungsvermögen zeigen. Doch nahm die Leitungsfähigkeit allmählich während der Abkühlung ab.

E. Bouty[4]) bestimmte die elektrische *Leitungsfähigkeit des Chlorkaliums* nach der elektrometrischen Methode, welche von Ihm der Kohlrausch'schen und Paalzow'schen vorgezogen

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 314. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 503. — [3]) JB. f. 1885, 246. — [4]) Compt. rend. 102, 1097.

wird [1]). — Zwischen 0° und 30° läfst sich der Widerstand durch die Formel $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$ ausdrücken. Die folgende Tabelle giebt die Coefficienten α und den relativen Molekularwiderstand ϱ_0 im Verhältniss zu dem der Normallösung an bei verschiedenen Concentrationen; n bedeutet die Zahl der in 1 Liter gelösten äquivalenten Salzmengen:

$n =$	3	2	1	0,5	0,2	0,1	0,01	0,001
$r_0 =$	5,172	7,785	15,415	30,49	72,23	141,0	1325	12697
$\varrho_0 =$	1,007	1,010	1,000	0,989	0,937	0,915	0,860	0,824 .
$10^4 \alpha =$	230	259	291	302	326	327	333	333

Es zeigt sich also, dafs ϱ_0 bis zu $n = 0,5$ abwärts nahezu constant bleibt, während α bis zu einem constanten Werth mit zunehmender Verdünnung steigt.

E. Bouty [2]) gelangt bezüglich des *Gesetzes der elektrischen Leitungsfähigkeit von Salzlösungen mittlerer Concentration* zu denselben Anschauungen, welchen F. Kohlrausch [3]) im vorigen Jahre Ausdruck gegeben hat, hält aber Diesem gegenüber die Gültigkeit Seines „Aequivalent-Gesetzes" [4]) für alle Concentrationsgrade aufrecht, die Nichtübereinstimmung der Beobachtungsresultate auf die geringere Zuverlässigkeit der Kohlrausch'schen Messungsmethode bei starken Verdünnungen zurückführend. — In der Formel für den Widerstand einer Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 6 und 20° $r_t = r_0 / (1 + \alpha t)$ nähert sich der Coefficient α für alle Salze mit wachsender Verdünnung dem Werthe 0,0333. — Das Verhältnifs R_0 des molekularen Widerstandes einer Salzlösung demjenigen einer Chlorkaliumlösung vom gleichen Gehalt m an Salzmolekülen per Liter der Lösung nähert sich der Eins, wenn m bis zu Null abnimmt. — R_0 läfst sich als Function der Molekülzahl darstellen durch die Formel $R_0 = 1 + Am^{1/6}$, in welcher A von der Natur des Salzes abhängt. — Für A ergab sich bei:

$ZnSO_4$	$Pb(NO_3)_2$	K_2SO_4	KNO_3
2,959	1,116	0,359	0,240.

---

[1]) JB. f. 1885, 260. — [2]) Compt. rend. 102, 1372. — [3]) JB. f. 1885, 271 ff. — [4]) JB. f. 1884, 262.

Des Weiteren leitet Bouty mit Hülfe der von Kohlrausch aufgestellten Beziehung zwischen dem Molekülabstand und der Molekülzahl den Satz ab: Der Ueberschufs des specifischen Widerstandes eines *Salzes* über seinen Grenzwerth ist nahezu dem mittleren *Molekülabstande* umgekehrt proportional.

W. Ostwald[1]) veröffentlichte unter dem Titel: *Elektrochemische Untersuchungen* einen Auszug aus einem gröfseren Werke, welches Seine schon ausführlich besprochenen Untersuchungen[2]) über den Zusammenhang zwischen der Leitungsfähigkeit und der chemischen Constitution u. s. w. zusammenfafst.

Derselbe[3]) fafst die Hauptergebnisse einer Untersuchung über die *elektrische Leitungsfähigkeit der Basen*, welche die Fortsetzung Seiner Untersuchungen[4]) über den zunächst an den Säuren studirten Zusammenhang zwischen der chemischen Wirkungsfähigkeit und dem Leitungswiderstand bildet, in folgenden Worten zusammen: 1) Für die Basen gilt dasselbe allgemeine Verdünnungsgesetz mit derselben Constanten wie für die Säuren. 2) Die Basen üben ihre Wirkungen nach Mafsgabe eines individuellen *Affinitätscoefficienten* aus, welcher der elektrischen Leitfähigkeit nahe proportional ist. 3) Der Grenzwerth, welchem die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung zustrebt, ist für die verschiedenen Basen nicht gleich, sondern kann Unterschiede bis über 10 Proc. des Betrages aufweisen. — Bei *Kali-* und *Natron-*Lösungen zeigte sich, dafs zwar mit zunehmender Verdünnung die molekulare Leitungsfähigkeit bis zu einem Maximum ansteigt, dafs aber keineswegs, wie F. Kohlrausch[5]) behauptet hatte, die Grenzwerthe gleich sind. Dasselbe zeigt sich bei *Lithion* und *Thalliumhydroxyd*, welches letztere sich dem Kali nähert. Der Grenzwerth nimmt gleichzeitig mit dem Atomgewicht zu und ab. — Die Leitungsfähigkeit der Hydroxyde der zweiwerthigen Erdalkalimetalle (*Kalk*, *Strontian*, *Baryt*) kommt derjenigen der Alkalien sehr nahe, wenn man sie auf das Aequivalent bezieht. — Das Verdünnungsgesetz, nach welchem $tang\ m = (v/v_0)^{0,4124}$

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 104. — [2]) JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269 ff. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 352. — [4]) JB. f. 1884, 264 ff.; f. 1885, 269, 273 ff. — [5]) JB. f. 1885, 271.

ist, worin *m* das auf das Maximum bezogene molekulare Leitungsvermögen, *v* die veränderliche Verdünnung (in Litern auf eine Gramm-Molekel), v_0 diejenige Verdünnung bedeutet, bei welcher das molekulare Leitungsvermögen die Hälfte des Maximalwerthes besitzt, wurde zunächst für *Ammoniak* geprüft und sowohl für dieses als auch für seine Substitutionsderivate und andere Basen gültig befunden. — Eine Mittheilung der Zahlenangaben wird überflüssig sein; aus den allgemeineren Resultaten werde hervorgehoben, dafs die gröfsere *Leitungsfähigkeit* einer stärkeren *Basicität* entspricht. So steigen die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch den Eintritt des Methyls. *Aethylamin* ist noch etwas stärker basisch als *Methylamin*; *Propylamin* und *Amylamin* stimmen sehr nahe überein, während *Isobutylamin* etwas schwächer ist. Alle drei sind etwas schwächer als *Aethylamin*. *Allylamin* zeigt sich wenig stärker als Ammoniak. — Bezüglich der weiterhin untersuchten Substanzen: von zweifach substituirten Ammoniakderivaten *Dimethyl-* und *Diäthylamin*, dann *Trimethyl-* und *Triäthylamin*, *Tetraäthylammoniumhydroxyd* u. s. w. mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — Die untersuchten Basen zerfallen in zwei Gruppen, einerseits die schwachen Ammoniakbasen, andererseits die Hydroxyde. Uebergangsglieder haben sich nicht gezeigt. Das *Guanidin*, welches einigermafsen den Uebergang vermittelt, steht den Hydroxyden viel näher, als den substituirten Ammoniaken.

H. E. Armstrong [1]) discutirte in einer Abhandlung über die *elektrolytische Leitung im Zusammenhang mit der molekularen Zusammensetzung*, der Werthigkeit und der Natur der chemischen Veränderung lediglich die über diesen Gegenstand von Clausius, Hittorf, F. Kohlrausch u. A. aufgestellten Theorien und einige neuere elektrolytische Untersuchungen, um dieselben mit Seinen theoretisch-chemischen Vorstellungen [2]) in Einklang zu bringen. Mit Hittorf übereinstimmend werden alle Elektrolyte als Salze erklärt, indem in Bezug auf Elektricitätsleitung vier Gruppen von

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 268; Chem. News 53, 229, 241, 253. — [2]) Siehe die JB. f. 1885, 5 erwähnte Abhandlung.

Körpern unterschieden werden: a) Metalle, b) einfache Elektrolyte, wie Chlorsilber etc., c) Pseudo-Diëlektrica, wie Wasser, Chlorwasserstoff, Schwefelsäure u. s. w., deren Mischungen oft leiten, d) Diëlektrica. Die Theorie von Clausius findet Armstrong im Widerspruch mit der Thatsache, dafs *Kupfersulfür*, *Schwefelsilber* und *Jodsilber* im festen Zustande elektrolysirt werden. Kohlrausch's Erklärung[1]) der Leitungsfähigkeit von Mischungen, deren Componenten Nichtleiter sind, soll ebenfalls untriftig sein. Des Ferneren werden die Beiträge von Ostwald[2]), Bouty[3]), Arrhenius[4]), W. Kohlrausch[5]) zu der im Titel der Abhandlung bezeichneten Frage der Besprechung unterzogen.

C. Heim[6]) studirte den Verlauf des *Leitungswiderstandes übersättigter Salzlösungen* (Zinksulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Calciumchlorid). Er fand, dafs bei keiner der untersuchten Salzlösungen eine plötzliche Aenderung des specifischen Widerstandes eintritt, wenn sie in den übersättigten Zustand übergeht, und bringt diese Thatsache damit in Zusammenhang, dafs die Constitution der in Lösung befindlichen Moleküle stets die gleiche bleibt, so lange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet.

E. Klein[7]) studirte das *elektrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen*, um die Frage zu entscheiden, ob die in älteren Untersuchungen vielfach constatirte Dissociation der Doppelsalze in Lösung eine partielle oder totale ist. Zur Untersuchung kamen die Salze $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4, KCl und $NaCl$ mit ihren Doppelsalzen und Gemischen; die angewandte Methode war die von Kohlrausch mit Wechselströmen. Aus den zahlreichen Tabellen, welche über die Resultate Rechenschaft ablegen, werden folgende Schlüsse gezogen: Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfäsigkeit des Gemisches in verdünnteren *Lösungen* nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze,

---

[1]) JB. f. 1876, 515 ff.; f. 1885, 271 ff. — [2]) JB. f. 1884, 284; f. 1885, 269 ff. — [3]) JB. f. 1884, 262 ff. — [4]) JB. f. 1885, 260. — [5]) JB. f. 1882, 151 f. — [6]) Ann. Phys. [2] 27, 643. — [7]) Ann. Phys. [2] 27, 151.

deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist. Umgekehrt läfst sich aus der Leitungsfähigkeit des Gemisches auf die zwei Salze schliefsen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden. — Das Leitungsvermögen ist in verdünnten Lösungen immer noch etwas kleiner als das arithmetische Mittel, in concentrirteren merklich kleiner; die Depression ist ungefähr der *Molekülzahl* proportional. — Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung. — Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

E. Bouty[1]) hat Untersuchungen über die *Leitungsfähigkeit von Mischungen neutraler Salzlösungen* angestellt, namentlich mit Rücksicht auf die Frage, ob der specifische Molekularwiderstand der Mischung sich aus dem der Componenten nach der Formel $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \cdots$ bestimmen lasse. Für Mischungen von *Bleinitrat* und *Kaliumnitrat* fand sich diese Regel bestätigt, wobei der Widerstand einer Lösung mit $m = 0{,}1$ Aeq. in 1 Liter für $Pb(NO_3)_2$ 1,462, für KNO_3 1,133 ist. Für Mischungen von *Kalium-* und *Zinksulfat* ergab sich der beobachtete Widerstand kleiner als der berechnete, wenn die Lösungen concentrirter waren ($m = 1$ resp. $m = 1$ für die eine, $m = 2$ für die andere Lösung). Die Abweichung von der Berechnung wird kleiner bei verdünnteren Lösungen, bleibt aber merklich, so dafs das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Doppelsalzes auch bei grofsen Verdünnungen vermuthet werden mufs. — Mischt man Salze mit Säuren und Basen, so läfst sich aus den Widerstandsbeobachtungen die Umsetzung zwischen denselben ableiten.

G. Foussereau[2]) fand, dafs eine langsame *Zersetzung von Chloriden durch das Wasser* in stark verdünnten Lösungen eingeleitet wird, wodurch sich das Leitungsvermögen der Lösungen verändert. Zunächst wurde *Eisenchlorid* untersucht, dessen Lösung sich bei 100° schnell zersetzt, während die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich geht und sich einer Grenze nähert.

---

[1]) Compt. rend. 103, 39. — [2]) Compt. rend. 103, 42, 248.

Infolge des Freiwerdens von Salzsäure vermindert sich dabei der Widerstand. Mit Salzsäure gemischte Lösungen erhalten dagegen allmählich gröfseren Widerstand, da das gebildete Oxyd sich mit derselben verbindet. — In derselben Weise wie beim Eisenchlorid lassen sich auch bei *Chloraluminium*, *Chlormagnesium*, *Chlorrhodium* und *Chlornatrium* langsame Zersetzungen durch die Aenderung des Widerstandes nachweisen. Bei *Platinchlorid* und *Goldchlorid*, welche durch das Licht zersetzt werden, nimmt ebenfalls der Widerstand ab.

A. Föppl [1]) erörterte ein Verfahren zur elektrometrischen Bestimmung des Maximums der *Polarisation*.

H. Jahn [2]) behandelte in einer Arbeit über die *galvanische Polarisation* in Elektrolyten die Frage, ob die elektromotorische Kraft der Polarisation der *Zersetzungswärme* des Elektrolyten proportional gehe oder ob sie nicht vielmehr, worauf die locale Wärmeerzeugung an den Elektroden hinweise, gröfser sei, als der Proportionalität entspricht. Dem entsprechend verglich Jahn die aus Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Polarisation abgeleiteten Wärmetönungen mit den Zersetzungswärmen der Elektrolyten nach Thomsen [3]). In der nachfolgenden Tabelle I. ist die elektromotorische Kraft der Polarisation für verschiedene Elektrolyten zwischen Platinplatten angegeben auf Grund der angestellten Versuche.

I.

Substanz	Polarisation Volt	Substanz	Polarisation Volt
$CuSO_4$	1,660	$Ag(NO_3)_2$	1,220
$ZnSO_4$	2,715	$Pb(NO_3)_2$	2,143
$CdSO_4$	2,364	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	1,511	H_2SO_4	2,388
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	2,624	Na_2SO_4	3,130
$Cu(NO_3)_2$	1,696	K_2SO_4	3,118

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 187. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 498. — [3]) In dessen thermochemischen, JB. f. 1885, 181 erwähnten Untersuchungen.

Tabelle II. enthält die Vergleichung der Wärmetönungen; in der zweiten Columne sind einige von Favre durch calorimetrische Versuche gefundene Werthe angegeben.

II.

Substanz	Wärmetönung nach		Zersetzungswärme nach Thomsen	Secundäre Wärme
	Jahn	Favre		
	cal.	cal.	cal.	cal.
$CuSO_4$	76,51	76,06	55,96	20,55
$ZnSO_4$	125,14	132,98	106,09	19,05
$CdSO_4$	108,96	108,94	89,88	19,08
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	69,65	—	50,34	19,31
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	120,95	—	100,71	20,24
$Cu(NO_3)_2$	75,41	75,54	52,41	23,00
$Ag(NO_3)_2$	56,23	—	16,78	39,45
$Pb(NO_3)_2$	98,78	—	68,07	30,71
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	94,17	—	65,77	28,40
H_2SO_4	110,07	109,48	68,36	41,71
Na_2SO_4	144,27	—	68,36	75,91
K_2SO_4	143,72	—	68,36	74,36

Ferner werden eine Reihe von Bestimmungen der Aenderung der Polarisation mit der Temperatur mitgetheilt.

C. Fromme[1]) studirte die durch schwache elektromotorische Kräfte hervorgebrachten *Polarisationserscheinungen* an Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure. Zur Messung der Polarisation diente die Methode von Fuchs, bei welcher der polarisirende Strom nicht unterbrochen wird und eine mit dem einen Quadrantenpaare des Elektrometers verbundene Hülfselektrode hinter die zu untersuchende polarisirte Elektrode, welche mit dem anderen zur Erde abgeleiteten Quadrantenpaare verbunden ist, eingeschaltet wird. — Die vorliegenden Mittheilungen betreffen die Versuchsanordnung und das Entstehen der Polarisa-

1) Ann. Phys. [2] 29, 497.

tionen, den Einfluſs des Schlieſsungswiderstandes auf die Gröſse der Polarisationen, den Einfluſs einer vorhergegangenen Polarisirung, die Abhängigkeit von der verhältniſsmäſsigen Gröſse der Elektroden, das Verschwinden der Polarisationen und den Einfluſs einer vorhergegangenen Sauerstoff-Polarisation u. s. w. Die Resultate sind durch zahlreiche Tabellen veranschaulicht; die allgemeinen Schluſsfolgerungen, welche sich aus ihnen ziehen lassen, sollen erst später mit Versuchen über die Polarisation von Gold- und Palladiumelektroden veröffentlicht werden.

G. Gore[1]) beschreibt in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]) einen Versuch, die Wirklichkeit des von Ihm behaupteten *Oberflächenwiderstandes in elektrolytischen Zellen* nachzuweisen. Er machte dabei von der Schluſsfolgerung Gebrauch, daſs mit einem Leitungswiderstande eine *Wärme*entwickelung verbunden sei, und suchte deshalb eine an den Berührungsflächen zwischen den Elektroden und der Flüssigkeit auftretende Wärme sinnfällig aufzuzeigen. Zu diesem Zwecke benutzte Er eine dünne Platinflasche als Anode, welche durch einen durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen wurde. In die Durchbohrung des Stopfens wurde eine enge, horizontal umgebogene Glasröhre eingeführt, in welcher sich ein Wassertropfen befand, um die Flasche abzuschlieſsen und durch seine Verschiebung eine Wärmeänderung der in der Flasche befindlichen Luft anzuzeigen. Verschiedene Versuche ergaben eine solche Wärmeänderung, welche von der Natur der elektrolytischen Lösungen abhängig ist.

Derselbe[3]) stellte ferner eine Reihe von Experimenten an, um die Beziehungen des *Oberflächenwiderstandes* zu anderen elektrischen Phänomenen, insbesondere zu *thermoelektrischen* Strömen, aufzuklären. Bekanntlich erhält man einen Thermostrom, wenn die Berührungsfläche einer Elektrode mit einer zersetzbaren Flüssigkeit erwärmt wird. Gore fand, daſs der Oberflächenwiderstand solcher thermoelektrischen *Elemente* sehr stark

[1]) Phil. Mag. [5] 21, 130. — [2]) JB. f. 1885, 281. — [3]) Phil. Mag. [5] 21, 145.

abnimmt, wenn die Temperatur einer Elektrode steigt. Der Versuch wurde mit verdünnter Salpetersäure und mit Schwefelsäure angestellt; bei ersterem Elektrolyten war die Abnahme viel grösser als bei letzterem. In galvanischen Elementen zeigen sich ähnliche Erscheinungen. Aus Versuchen mit metallischen Thermoelementen folgerte Gore, dafs an den Löthstellen der Oberflächenwiderstand verschwindend klein sei.

Derselbe[1]) stellte bei weiteren Versuchen über den *Oberflächenwiderstand* eine *Gold*platte und eine *Nickel*platte in einer Cyankaliumlösung einander gegenüber, und führte in derselben Weise wie bei der Wheatstone'schen Brücke einen Strom von einer Verzweigungsstelle in entgegengesetzter Richtung durch dieselben, wobei die Verzweigung von einer in der Mitte zwischen den beiden Elektroden befindlichen Nickelplatte ausging. Es fand keine Potentialdifferenz in der elektrolytischen Zelle statt, gleichwohl waren die Widerstände in beiden Zweigen ungleich. Um sie gleich zu machen, mufsten 43 Ohm bei der Goldplatte eingeschaltet werden, wenn die Endplatten als Anoden dienten, dagegen 280 Ohm bei der Nickelplatte, wenn sie als Kathoden dienten. Versuche mit anderen Metallen und Lösungen gaben analoge Resultate.

Derselbe[2]) macht ferner eine vorläufige Mittheilung über eine Untersuchung, betreffend die Abhängigkeit des *Uebergangswiderstandes* von der chemischen Natur der *Elektrolyte*. Ungefähr 70 Lösungen von Säuren und Salzen wurden zwischen den verschiedensten Elektroden zersetzt und die Gröfse sowohl des totalen Uebergangswiderstandes, als auch die von der Kathode und der Anode herrührenden Beiträge zu demselben wurden gemessen. Aus den erhaltenen Resultaten leitet Gore ein Gesetz ab, nach welchem für die untersuchten Substanzen der Uebergangswiderstand dem *Atomgewicht* des elektropositiven sowohl als des elektronegativen Bestandtheils des Elektrolyten umgekehrt proportional ist. Da er sehr stark mit der Corrosion der

---

[1]) Phil. Mag. [5] 21. 249. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 380; Chem. News 53, 266.

Elektroden abnimmt, wird vermuthet, dafs er in engerem Zusammenhange mit der Oberflächenspannung stehe, und dafs die Corrosion Folge, nicht Ursache desselben sei.

G. Chicandard[1]) theilt einen Auszug aus einer Abhandlung von G. Guimaraes in Coimbra über die *Theorie der Elektrolyse* mit. Letzterer betrachtet die chemischen *Atome* als Aggregate von Elementaratomen, welche unter einander gleich sind und dieselbe lebendige Kraft besitzen. Von diesen Anschauungen ausgehend, werden a priori einige Schlufsfolgerungen über die Elektrolyse gezogen.

Der Bericht von O. Lodge[2]), die von der British Association angeregte Discussion über *Elektrolyse* betreffend, enthält Versuchsreihen von S. Bidwell, aus welchen hervorgeht, dafs zwischen der Diathermansie und Leitungsfähigkeit von *Salzlösungen* keine Beziehung besteht. Ferner wird über Versuche von S. Arrhenius berichtet, nach denen ein Zusatz von Gelatine zu *Salzlösungen* keinen Einflufs auf die Elektrolyse und die Leitungsfähigkeit hat. Die ebenfalls zur Discussion gestellte Theorie der Elektrolyse von S. Arrhenius haben wir bereits besprochen[3]).

J. W. Giltay[4]) theilte Versuche über *Wasserzersetzung mit einer dynamoelektrischen Maschine* für Handbetrieb mit. Wurde das Voltameter mit der kleinen dickdrähtigen Gramme-Maschine verbunden, so konnte die Klemmenspannung nicht auf die zur Wasserzersetzung erforderliche Höhe gebracht werden; die Zersetzung wurde aber bald eingeleitet, wenn die Klemmen noch durch eine Nebenschliefsung von einigen Ohm verbunden wurden. Die Erklärung dieser Erscheinung überschreitet die unserer Berichterstattung gezogenen Grenzen.

H. Mc Leod[5]) theilte Studien über die *Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure* mit, eine Menge Details, besonders die Bildung von Sauerstoff und Ozon betreffend, in umfangreichen Tabellen niederlegend. Es ist nicht möglich, denselben allgemeinere Resultate zu entnehmen.

---

[1]) Monit. scientif. [3] 16, 552. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 633. — [3]) JB. f. 1885, 260 ff. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 435. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 591.

E. Semmola[1]) beobachtete an einer Zwischenelektrode von Platin, deren Enden den Elektroden eines Voltameters mit angesäuertem Wasser gegenüberstanden, Gasentwickelungen bei genügender Stärke eines durch das Voltameter gesandten Stromes. Wenn man statt Platin leicht oxydirbare Metalle anwendet, tritt die Erscheinung noch lebhafter auf. Semmola bezeichnet dieselbe als *secundäre Elektrolyse.*

A. Irving[2]) erhielt bei der Zersetzung eines Gemisches von *Kochsalz*lösung und sehr starker *Ammoniak*lösung zwischen Kohlenelektroden im Hofmann'schen Voltameter lebhafte Entwickelung von Stickstoff und Wasserstoff an den Elektroden, wobei das Volumen des letzteren dreimal so grofs ist als das des Stickstoffs. Der *secundäre elektrolytische Process* soll nach folgenden Gleichungen geschehen: am negativen Pole $6\,Na + 6\,H_2O = 6\,NaOH + 3\,H_2$; am positiven $6\,Cl + 2\,H_3N = 6\,HCl + N_2$. Der eigentliche Elektrolyt wäre also die Kochsalzlösung.

D. Tommasi[3]) fand bei der *Elektrolyse von Kaliumchlorat* zwischen einer Kathode von Platin und einer Anode von Zink eine Reduction des Chlorates durch secundäre Einwirkung des Zinks nach den Formeln $KClO_3 + 3\,Zn = KCl + 3\,ZnO$; $3\,ZnO + 3\,H_2SO_4 = 3\,ZnSO_4 + 3\,H_2O$. Die sehr verdünnte Lösung war durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuert. — *Kaliumperchlorat*, in angesäuertem Wasser gelöst, wird nicht reducirt, während es ohne Anwesenheit freier Säure in Ueberchlorsäure und Kalium gespalten wird. — Ein weiterer Versuch betrifft die Elektrolyse von *Chloralhydrat.*

Die Untersuchung von F. Smyth und W. S. Hoskinson[4]) über die *Elektrolyse von Molybdänlösungen* ist auch in den Chem. News abgedruckt worden[5]).

H. Moissan[6]) zersetzte in einer U-förmigen Platinröhre zwischen einem Platinstab als negativem Pol und einem positiven Pol aus einer 10 Proc. Iridium enthaltenden Legirung *wasserfreie Flufssäure* und *Fluorwasserstoff-Fluorkalium.* Dabei erhielt

[1]) Compt. rend. **102**, 1059. — [2]) Chem. News **54**, 16. — [3]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 145. — [4]) JB. f. 1885, 286. — [5]) Chem. News **53**, 278. — [6]) Compt. rend. **102**, 1543; **103**, 202, 256, 850; Chem. News **54**, 36, 51, 80.

Er an der positiven Elektrode ein farbloses Gas, das als Fluor erwiesen wurde. Es ist sehr activ, verbindet sich mit Quecksilber zu gelbem Quecksilberfluorür, entwickelt Ozon aus Wasser, bildet mit Phosphor unter Entzündung desselben Fluorüre; es verbrennt krystallisirtes Silicium schon in der Kälte; auch Bor, Arsen, Antimon, Schwefel, Jod verbrennen darin, während die Metalle weniger stark angegriffen werden. Leitet man das Gas, nachdem man es zur Befreiung von mitgerissener Flufssäure über trockenes Fluorkalium hat gehen lassen, in eine Platinröhre mit rothglühendem Eisen, so wird es ganz absorbirt und bildet Eisenfluorid, dessen Menge dem am negativen Pole frei gewordenen Wasserstoff äquivalent ist.

P. Grützner[1]) theilte einige Beobachtungen über *elektrolytische Wirkungen von Inductionsströmen* mit. Zur Untersuchung verwandte Derselbe feuchtes *Jodkalium*stärkepapier, das auf einer langsam rotirenden Trommel aufgespannt war und auf welchem die Enden der secundären Spirale eines du Bois'schen Schlittenapparates ruhten. Dabei erhielt Er zwei Reihen von punktförmigen Jodflecken, welche alterniren und den Anoden des Oeffnungs- respective des Schliefsungsstromes entsprechen. Aus deren Stärke konnte auf die relative Stärke der Wechselströme geschlossen werden.

A. Renard[2]) studirte im Anschlufs an eine frühere Untersuchung[3]) die *Elektrolyse verschiedener Salze* bei verschiedenen Temperaturen, Concentrationen und Abständen der Elektroden. Bezüglich der Menge des niedergeschlagenen Metalles wurde gefunden, dafs dieselbe proportional der Temperatur der Lösung nach der Formel $P_t = P_0\,(1 + Kt)$ wächst, wobei K mit der Verdünnung wächst bis zu einem Maximalwerth, der ungefähr 0,052 beträgt. — Wenn der Abstand der Elektroden jedesmal verdoppelt wird, nimmt die niedergeschlagene Menge in geometrischer Progression ab, bis die Distanz der Elektroden 0,32 m beträgt; von da ab schneller. — Bei identischen Elektroden verschiedener

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 249. — [2]) Compt. rend. 102, 361. — [3]) JB. f. 1885, 282.

Gröfse ist die niedergeschlagene Menge der Quadratwurzel aus dem Flächeninhalt derselben proportional.

J. Habermann[1]) hat früher[2]) organische Substanzen in wässeriger Lösung elektrolysirt und schliefst jetzt daran weitere Untersuchungen über die *Elektrolyse organischer Substanzen*. Aus einem Gemisch von wasserfreiem *Aethylalkohol* mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure schied sich an der negativen Platinelektrode Wasserstoff aus, während an der positiven Elektrode kein Gas auftrat und in der elektrolysirten Flüssigkeit neben unverändertem Alkohol hauptsächlich *Acetaldehyd* und bei lange fortgesetzter Elektrolyse eine dem Aldehydharze ähnliche Substanz neben *Aethylschwefelsäure* sich vorfand. Wurde ein Gemisch von Aethylalkohol mit Natriumäthylat (erhalten durch Auflösen von Natriumstückchen in Alkohol) elektrolysirt, so enthielt der Rückstand Aldehydharz, sowohl in Aether und Alkohol lösliches als unlösliches, neben *Zimmtaldehyd*. — Ferner wurde Alkohol mit *Kaliumacetat* untersucht. An beiden Elektroden fanden sich Krystalle, die sich als *äthylkohlensaures Kali* charakterisirten. Daneben wurde Aethan gebildet. — *Methylalkohol*, sowie *Propyl*- und *Butylalkohol* wurden ebenfalls als Lösungsmittel für Kaliumacetat benutzt; der Verlauf der Elektrolyse ist in allen Fällen ähnlich.

A. Bartoli und G. Papasogli[3]) bemerkten gegenüber Millot[4]), welcher bei der *Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung* keine Mellithsäure oder deren Derivate erhalten hatte, dafs Er unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben müsse als Sie[4]). Wird die Ammoniaklösung, um sie besser leitend zu machen, mit Kochsalz versetzt, so bildet sich immer *Mellogen* und Mellithsäure.

Die Mittheilungen Derselben[5]) über die *Bildung von Mellogen durch Elektrosynthese* sind früher besprochen worden[6]).

A. Millot[7]) hat indessen Seine[4]) frühere Untersuchung vervollständigt und gefunden, dafs sich in der elektrolysirten

[1]) Monatsh. Chem. 7, 529. — [2]) JB. f. 1880, 175. — [3]) Compt. rend. 102, 363. — [4]) JB. f. 1885, 287. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 7, 349, 364. — [6]) JB. f. 1885, 287. — [7]) Compt. rend. 103, 153; Bull. soc. chim. [2] 46, 242.

Ammoniaklösung aufser *Harnstoff* auch *Ammelid*, *Biuret* und *Guanidin* vorfanden. Die Bildung von Harnstoff und Guanidin wird der Einwirkung der Kohlensäure in statu nascendi auf das Ammoniak erklärt, bei welchem Process Wasser ausscheidet. Aus dem Guanidin soll sich durch weitere Einwirkung der Kohlensäure Biuret und aus diesem und Ammoniak das Ammelid bilden. — Cyanursäure konnte nicht nachgewiesen werden.

E. Drechsel [1]) elektrolysirte im Anschlufs an frühere Untersuchungen [2]) (normale) Gährungs-*Capronsäure* als Magnesiasalz zwischen Platinelektroden mit Wechselströmen und untersuchte die Producte der *Elektrolyse*. Er fand, wie bei früheren Versuchen, dafs diese Producte nicht dieselben sind, wie bei gleichgerichteten Strömen, sondern 1) niedere Fettsäuren (Valeriansäure, Buttersäure); 2) Oxyfettsäuren (Oxycapronsäure); 3) zweibasische Säuren (Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure). Die Bildung der genannten Säuren aus Capronsäure soll auf dem Wege der fortschreitenden Oxydation erfolgen, so dafs aus der einbasischen Fettsäure zunächst die entsprechende Oxysäure, aus dieser die zweibasische Säure mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht; letztere zerfällt in eine Oxysäure, welche ein C-Atom weniger enthält, und Kohlensäure u. s. f. Um die Thatsache zu erklären, dafs die Elektrolyse bei Anwendung von Wechselströmen andere Resultate liefert, als bei gleichgerichteten Strömen, werden Hypothesen über das Verhalten der *Ionen* aufgestellt, die eine kurze Erläuterung nicht zulassen. — Schliefslich weist Drechsel darauf hin, dafs ähnliche Vorgänge die Bildung chemischer Producte im *Thierkörper* bewirken könnten.

Derselbe zeigte in einer weiteren Arbeit unter dem Titel „*Elektrosynthetische Versuche*" [3]), dafs bei der Einschaltung einer Schicht von *Platinmohr* zwischen die Elektroden aus *kohlensaurem* und *carbaminsaurem Ammon* dieselben Producte bei der *Elektrolyse* mit gleichgerichteten Strömen entstehen, wie bei Anwendung von Wechselströmen. Der Versuch wurde mit einer U-Röhre

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 135. — [2]) JB. f. 1884, 270. — [3]) Sep.-Abdr. aus „Beiträge zur Physiologie". Ludwig-Festschrift; Leipzig.

angestellt, in deren Biegung sich das Platin befand; als Elektroden dienten starke Platinbleche, welche mit dem Schwarz nicht in Berührung kamen. Aus den Producten der Elektrolyse wurden *Harnstoff*-Krystalle gewonnen, während ohne das Schwarz kein Harnstoff gebildet wurde. Ebenso waren Platinbasen nachweisbar, die sich aus dem Schwarz gebildet hatten. — Aus einer mit *Phenol* gesättigten zehnprocentigen Lösung von Natriumsulfat bildete sich *Phenolsulfosäure.* — Die Erscheinung, daſs der constante Strom dieselben Producte liefert, wie die Wechselströme, ist darauf zurückzuführen, daſs die Theilchen des Platinmohrs jedes wie eine selbständige Elektrode fungiren. — Drechsel ist der Ansicht, daſs die chemischen Producte des *Organismus*, wie der Harnstoff z. B., aus Elektrosynthesen erklärt werden können.

A. Pizzarello[1]) fand, daſs in einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniſs von $2H_2$ und O_2 mit *organischer* gasförmiger *Substanz* diese eine *Zersetzung durch den elektrischen Funken* erfährt, während sich die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nur dann in kleinerer oder gröſserer Menge vollzieht, wenn die Quantität des beigemischten Dampfes sehr klein ist.

N. von Klobukow[2]) stellte Versuche über die *Zersetzung des Aethylätherdampfes durch den Inductionsfunken* an. Die „Funkenröhre" war zwischen dem Entwickelungskolben und einer Vorlage, wo die nicht zersetzten Dämpfe sich condensiren konnten, verbunden; sie war durch Holzkorke verschlossen, durch welche die Elektroden (stark vergoldete Kupferdrähte) sowie die Zu- und Ableitungsröhren hindurch gingen. Zur Erzeugung der Funken diente ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat. — Bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein Kohlenstoff ausgeschieden; dagegen bei Erhitzung der Röhre auf 250 bis 300° schieden sich neben Kohlenstoff auch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Acetylen und Methan, respective die Homologen der drei letztgenannten Verbindungen in wechselnden Mengenverhältnissen aus. — Der Vorgang dieser Zersetzung wird nicht nur der Erwärmung zu-

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 161. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 124.

geschrieben, sondern auf elektrische Energie zurückgeführt. — *Schwefelkohlenstoff* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; der Kohlenstoff scheidet sich an den Elektroden als glänzender Spiegel ab, während der Schwefel sich theils als feste Masse, theils als weifser Staub in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification in den weiteren Theilen der Röhre niederschlägt.

A. Figuier [1]) beobachtete die *Bildung von Cyanammonium* durch das Effluvium [2]). Aus einem Gemisch von *Methan* und Stickstoff bildete sich neben NH_4CN ($= CH_4 + 2N$) ein stark riechendes Gemenge verschiedener zum Theil condensirter Kohlenwasserstoffe, besonders, wenn zuweilen Funken übersprangen.

A. Cornu [3]) bespricht die zweckmäfsigste *Construction von Wasserstoffröhren* zu Untersuchungen über *elektrische* Entladungen.

J. J. Thomson und R. Threlfall [4]) beobachteten beim Durchgange der Elektricität durch eine auf weniger als 20 mm Quecksilberdruck evacuirte *Stickstoff* enthaltende Röhre eine Volumverminderung des Stickstoffs bis zu einem nicht mehr abnehmenden Minimum. Die Verminderung betrug bei 8 mm Druck 8 bis 12 Proc., bei 16 mm Druck 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen Volumens. Die Bildung einer Stickstoffverbindung an den Elektroden soll ausgeschlossen sein; dagegen wird die Erscheinung durch die Annahme einer *allotropen* Modification des Stickstoffs, deren Vorhandensein von St. Johnson behauptet, aber von Miss Williams und Ramsay [5]) nicht bestätigt wurde, erklärbar gefunden.

B. Dessau [6]) hat eine Reihe von Beobachtungen über die *Metallniederschläge*, welche durch Zerstäuben der Kathode bei *elektrischen Entladungen in Vacuumröhren* entstehen, angestellt, namentlich mit Rücksicht auf die optischen Eigenschaften dieser Metallspiegel.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 694. — [2]) JB. f. 1884, 273. — [3]) Ann. Phys. Beibl. **10**, 498. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 329. — [5]) Dieser JB.: anorganische Chemie. — [6]) Ann. Phys. [2] **29**, 353.

E. Edlund[1]) giebt neue Versuche über die *elektromotorische Kraft des elektrischen Funkens* an, die sich an frühere Arbeiten[2]) anschliefsen. Ein Referat über die Versuchsanordnungen ist unmöglich.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

A. von Waltenhofen[3]) erörterte die empirischen *Magnetisirungsformeln* von Müller und Dub, welche die Beziehungen zwischen der magnetisirenden Kraft und dem durch dieselbe hervorgebrachten magnetischen Momente ausdrücken; insbesondere wird die Bedeutung der Constanten dieser Gleichungen besprochen und einige neue Bestimmungen derselben werden mitgetheilt.

S. P. Thompson[4]) bespricht in zwei Abhandlungen über das *Gesetz des Elektromagneten* und der Dynamomaschine ebenfalls die verschieden empirischen *Magnetisirungsformeln* und zieht aus dem Vergleiche den Schlufs, dafs eine neue Formel, welche Er ableitet, nämlich $m = aMx/(M + ax)$, worin m das temporäre Moment, M das Maximalmoment des Elektromagneten, a eine Constante ist, das physikalische Gesetz exact darstellt und besonders in ihrer Anwendung auf die Dynamomaschine den älteren Formeln vorzuziehen ist. Die neue Formel soll identisch werden mit einer von Lamont entwickelten, wenn man a durch kM ersetzt.

O. Frölich[5]) widerspricht der von S. P. Thompson aufgestellten Behauptung, dafs auch Seine Magnetisirungsformel wie diejenige Lamont's durch die oben angegebene Substitution sich als identisch mit der Thompson'schen ergebe.

Die von R. Krüger[6]) empfohlene neue Methode zur *Bestimmung der verticalen Intensität eines magnetischen Feldes* knüpft an die von E. Riecke untersuchte Ablenkung an, welche eine an

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 560; Arch. ph. nat. [3] 16, 132. — [2]) JB. f. 1884, 254; f. 1885, 293, 295. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 630. — [4]) Phil. Mag. [5] 21, 1; 22, 288. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 484. — [6]) Ann. Phys. [2] 28, 613.

einem verticalen Drahte in horizontaler Stellung in einem mit Kupfervitriollösung gefüllten Gefäfse schwebende Scheibe erleidet, sobald sie in radialer Richtung von einem Strome durchflossen wird. Um die Leistungsfähigkeit der auf diese Erscheinung sich gründenden Methode einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, wurde sie zur Bestimmung der magnetischen Inclination angewandt; sie führte zu einem mit anderen Bestimmungen gut übereinstimmenden Resultat.

C. Barus und V. Strouhal haben seit einigen Jahren [1]) eingehende Studien über *die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des Kohleeisens* angestellt, namentlich um eine Classification der Kohleneisensorten auf Grund dieser Eigenschaften zu ermöglichen. Die verschiedenen Untersuchungen sind neuerdings von Ihnen nach einheitlichen Gesichtspunkten geordnet und im Zusammenhange dargestellt worden [2]). Dieselben betreffen: 1) die Temperaturcoefficienten der Leitungsfähigkeiten für die verschiedenen Sorten; 2) und 3) die Methoden der Härtung und die Messung der Härte mit Hülfe der thermoelektromotorischen Kraft und des specifischen Widerstandes; 4) die thermoelektrische Wirkung der Magnetisirung; 5) und 6) den Einflufs der Härte auf das Maximum der Magnetisirung, respective auf den permanenten Magnetismus; 7) die physikalische Definition des *Stahls* in Beziehung auf das elektrische Verhalten der verschiedenen Kohleneisensorten.

G. Wiedemann [3]) hat im Anschlufs an Seine älteren, in der „Lehre vom Galvanismus“ zusammengestellten Untersuchungen über die Beziehungen zwischen dem mechanischen und magnetischen Verhalten der Körper eine neue Experimentaluntersuchung über den *Magnetismus tordirter Eisen- und Nickeldrähte* angestellt. Als wichtigste Resultate ergaben sich die folgenden Sätze: Die Wechselbeziehungen zwischen der Torsion und dem Magnetismus lassen sich, entsprechend der Wiedemann'schen Theorie des Magnetismus, auf eine Drehung der magnetischen

---

[1]) JB. f. 1883, 213, 229; f. 1884, 255. — [2]) U. St. geologic. Surv. Bull. 1885, Nr. 14. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 376; Phil. Mag. [5] 22, 50.

Moleküle zurückführen, nicht aber allein durch eine Dehnung der tordirten Drähte erklären. — Im Nickel sind die Drehungen der Moleküle bei der Torsion gerade entgegengesetzt den Drehungen derselben im Eisen. — Die Moleküle folgen der Wirkung der jeweiligen Kräfte nicht sogleich vollständig; vielmehr sind wiederholte Drehungen und Verschiebungen innerhalb gewisser Grenzen erforderlich, um die Moleküle in ihre schliefsliche Gleichgewichtslage zu bringen. Die Körper verhalten sich demnach bei den Magnetisirungen, wie bei Gestaltsänderungen. — Diese Resultate stimmen überein mit den Beobachtungen von Barret[1]), Knott[2]), Ewing[3]), Fromme[4]), Warburg u. s. w. — Die Tendenz der Wiedemann'schen Untersuchung richtet sich gegen die von Hughes[5]) als neu aufgestellte Theorie des Magnetismus, von welcher gezeigt wird, dafs sie, soweit sie richtig ist, nur die allgemein angenommenen Vorstellungen Wiedemann's über die Structur der Magnete ausspricht (worüber Referent sich schon früher genügend deutlich geäufsert hat; *A. E.*).

S. Bidwell's[6]) Versuche über die *Tragkraft von Elektromagneten* sind von vorwiegend physikalischer Bedeutung.

Aus den weiteren Untersuchungen Desselben[7]) über die *Längenänderungen an Stäben von Eisen, Stahl und Nickel bei der Magnetisirung* und über die *magnetische Torsion von Eisen- und Nickeldrähten* können nur die allgemeinen Resultate mitgetheilt werden. Eisenstäbe dehnen sich durch schwächere magnetisirende und ziehen sich durch stärkere zusammen; der Wendepunkt tritt bei belasteten Drähten früher ein als bei unbelasteten. Stahlstäbe verhalten sich analog; indessen ist die Maximalverlängerung kleiner als beim Eisen, und ebenso sind die Verkürzungen bei stärkeren Magnetisirungen geringer als bei Eisenstäben. Der Wendepunkt ist von der Härte des Stahls nicht in einfacher Weise abhängig. Die Beobachtung von Barret[8]), dafs Nickeldrähte sich bei allen magnetisirenden Kräften zusammenziehen,

---

[1]) JB. f. 1874, 145; f. 1883, 230. — [2]) JB. f. 1885, 298. — [3]) JB. f. 1884, 279. — [4]) JB. f. 1879, 247; f. 1883, 228. — [5]) JB. f. 1883, 225; f. 1884, 276. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 486. — [7]) Daselbst 109, 257; Phil. Mag. [5] 22, 251. — [8]) JB. f. 1883, 230.

wird bestätigt. — Bei den Mittheilungen über die Torsion der Drähte durch die Magnetisirung bespricht Bidwell einige Punkte der oben citirten Abhandlung G. Wiedemann's, vielfach auf Seine früheren Untersuchungen [1]) verweisend.

Die Abhandlung von G. Adler [2]) über die *Energie magnetisch polarisirter Körper*, nebst Anwendungen der bezüglichen Formeln auf Quincke's Methode zur Bestimmung der *Diamagnetisirungszahl* [3]) ist wegen ihres vorwiegend theoretischen Inhaltes zur Besprechung ungeeignet.

Dasselbe gilt von Lord Rayleigh's [4]) Abhandlungen über die *Energie des magnetisirten Eisens.*

A. von Obermayer [5]) theilt in Bezug auf das *magnetische Verhalten des schmiedbaren Gufseisens* einige Beobachtungen an Weichgufsringen mit.

Die Mittheilung von J. W. Gemmell [6]) über die *Magnetisirung von Eisen und Stahl* ist wegen der unübersichtlichen Details, die keine neuen allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten erkennen lassen, zur Berichterstattung ungeeignet.

Mascart's [7]) Abhandlung über die „*Magnetisirung*“ und die Bemerkungen von E. F. J. Love [8]) zu derselben betreffen die vorwiegend theoretisch wichtige Frage, in welchem Zusammenhange die Magnetisirung gerader und ringförmiger *Eisenstäbe* stehe.

R. H. M. Bosanquet [9]) veröffentlichte im Anschlufs an frühere Arbeiten [10]) weitere *elektromagnetische Untersuchungen*, besonders über das Gesetz gleichgestalteter Magnete, die Sättigung, die Spannung der Kraftlinien, den magnetischen Verfall u. s. w. Bezüglich der Details mufs auf die Untersuchung verwiesen werden.

J. Hopkinson [11]) veröffentlichte ebenfalls eine Experimentaluntersuchung über die *Magnetisirung des Eisens*, welche sich auf 35 Exemplare von 20 verschiedenen Zusammensetzungen bezieht.

---

[1]) JB. f. 1885, 297. — [2]) Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] 92, 1439. — [3]) JB. f. 1884, 277; f. 1885, 299. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 175. — [5]) Ann. Phys. Beibl. 10, 511. — [6]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 374. — [7]) Compt. rend. 102, 992. — [8]) Phil. Mag. [5] 22, 46. — [9]) Daselbst 298, 500, 535. — [10]) JB. f. 1883, 226; f. 1885, 296. — [11]) Ann. Phys. Beibl. 10, 637.

Er beobachtete die Magnetisirung derselben mit verschieden starken Strömen und construirte die Curven für die temporären Momente bei aufsteigenden Magnetisirungen eines frischen Stabes, für die permanenten Momente, sowie für den Uebergang von der stärksten Magnetisirung in einer Richtung zu der stärksten in der entgegengesetzten Richtung. Ferner wird der Verlust von Energie bei der Magnetisirung und Entmagnetisirung betrachtet u. s. w.

H. Sack[1]) fand, dafs die *Aenderungen des Magnetismus von Stahlstäben durch ein magnetisches Feld* die gleiche Gröfse haben, wenn die Kraft des letzteren dem vorhandenen Magnetismus entgegenwirkt, als wenn sie denselben verstärkt, auch wenn das Feld bedeutend stärker ist, als das des Erdmagnetismus. Hierdurch wird der Schlufs von Lamont widerlegt, nach welchem die Abschwächung gröfser sein sollte, als die Verstärkung. — Eine mefsbare dauernde Aenderung des permanenten Stabmomentes wurde erst durch Kräfte, welche die zwanzigfache Stärke der erdmagnetischen Horizontalintensität besafsen, hervorgebracht.

Leduc[2]) untersuchte die *Veränderungen des Magnetfeldes* eines Faraday'schen Elektromagnets bei veränderter Stellung der Halbanker. Die Details sind nur für den Physiker von Interesse.

J. Haubner[3]) hat Beobachtungen über das *magnetische Verhalten von Eisenpulvern* verschiedener Dichte angestellt und eine *Magnetisirungsformel* für das Eisenpulver aufgestellt. Das Pulver wurde mit Schwerspath gemischt und in eine Kugel gefüllt, welche in der Verlängerung der senkrecht zum Meridian stehenden Axe einer Magnetisirungsspirale mittelst eines an einem Drahte befestigten Armes aufgehängt war.

Berson[4]) bestimmte den *Einflufs der Temperatur auf die Magnetisirung*, sowohl bei Eisen- und Stahlstäben als auch bei Nickel und Kobalt. Die Details, welche zum Theil älteren Beobachtungen widersprechen, sind zur Berichterstattung nicht geeignet.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 53. — [2]) Compt. rend. 103, 926. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 510. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 8, 433.

Nach E. L. Nichols[1]) soll das *chemische Verhalten des Eisens im Magnetfelde* ein anderes sein, als unter gewöhnlichen Umständen. Zwischen die Pole eines kleinen Elektromagnets wurde ein Gefäfs mit Säure gebracht (Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure in verschiedenen Concentrationen) und eine gewogene Menge Eisenpulver darin gelöst. Die Auflösung soll schneller vor sich gehen und es soll mehr Wärme entwickelt werden, wenn der Magnet erregt ist, als ohne Einwirkung der Magnetkraft. — Die Versuche lieferten indefs noch keine übereinstimmenden Resultate und sollen deshalb vervollständigt werden.

Die Arbeit von O. Tumlirz[2]) über das *Verhalten des Bergkrystalls im magnetischen Felde* ist auch in die Annalen der Physik übergegangen[3]).

Optisch-chemische Untersuchungen.

L. Andrieu[4]) beschreibt unter dem Namen „*Chromatometer*“ einen Apparat, welcher zur Bestimmung der Farbe von *Flüssigkeiten* in qualitativer sowohl als quantitativer Weise dienen soll.

F. J. P. van Calker[5]) beschreibt einen *Universalprojectionsapparat* zu krystalloptischen Demonstrationen, zur Darstellung *mikrochemischer Reactionen* u. s. w.

S. P. Thompson[6]) bespricht einige neue *Polarisationsprismen*, darunter das von Ahrens[7]).

J. Reinke[8]) beschreibt unter dem Titel „*Methode des Spectrophors*“ eine Anordnung von optischen Apparaten, welche gestattet, gleiche Bezirke aus verschiedenen Theilen des *Spectrums* unter gleicher Dispersion auf ein kleines Feld zu concentriren, in welchem man die mechanischen oder chemischen Wirkungen der einzelnen Abschnitte des Spectrums studiren will. Ein Auszug aus der gegebenen Beschreibung ist nicht wohl zu geben.

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 31, 272. — [2]) JB. f. 1885, 299. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 133. — [4]) Compt. rend. 103, 281. — [5]) Zeitschr. Kryst. 12, 55. — [6]) Phil. Mag. [5] 21, 476. — [7]) JB. f. 1885, 335. — [8]) Ann. Phys. [2] 27, 440.

Abney und Festing[1]) erörterten die Methoden der *Farben-Photometrie*, d. i. die Verfahrungsweisen, um die Intensität von *Licht* verschiedener Farbe relativ zu messen. Die vorliegende Veröffentlichung ist nur ein kurzer Auszug aus einer gröfseren Abhandlung.

Dieselben[2]) stellten ferner Beobachtungen über die *Intensität der Strahlung durch trübe Medien* an, um eine von Lord Rayleigh für die Zerstreuung des Lichtes in denselben aufgestellte mathematische Formel zu verificiren.

Gouy's[3]) Bestimmung der *Lichtgeschwindigkeit in Schwefelkohlenstoff* mit Hülfe eines mit 800 Umdrehungen per Secunde rotirenden Foucault'schen Spiegels ist von wesentlich physikalisch-theoretischem Interesse.

E. van Aubel[4]) wollte die *Absorptionserscheinungen in dünnen Metallschichten* untersuchen, nachdem Kundt[5]) ein Verfahren angegeben hatte, wie solche Metallhäutchen zu optischen Studien zweckmäfsig auf Glas niedergeschlagen werden. Kundt hatte Eigenfarben der dünnen Spiegel constatirt und die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Metallen der näheren Untersuchung unterworfen. Daher ist es einigermafsen überraschend, dafs trotz der beobachteten Färbung der Spiegel keine selective Absorption durchscheinenden Lichtes zu bemerken war, als van Aubel dieselben in geeigneter Weise spectroskopisch untersuchte. Es ergab sich vielmehr, dafs der Metallüberzug des Glases nicht cohärent war, sondern aus neben einander gelagerten Körnchen bestand, so dafs die Durchsichtigkeit der Metallschicht nur eine scheinbare war. Gleiches Verhalten zeigte ein *Aluminium*spiegel, der durch Zerstäuben der Kathode auf der Innenfläche einer Geissler'schen Röhre erzeugt worden war; jedoch wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die nur scheinbare Transparenz der Kundt'schen Spiegel nicht den Resultaten Quincke's[6]) widerspreche, welcher eine wirkliche Transparenz der Metalle nachgewiesen hat. Durch

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 238; Chem. News 53, 121. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 378. — [3]) Compt. rend. 103, 244. — [4]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 408; 12, 665. — [5]) JB. f. 1884, 304. — [6]) JB. f. 1874, 150.

Behandeln einer Lösung von Platinchlorid mit Glycerin werden die *Platinspiegel*, auf denen die anderen Metalle elektrolytisch niedergeschlagen werden, bedeutend dichter und stellenweise vollkommen cohärent. Auf diese Weise gelingt die Herstellung wirklich transparenter *Eisenschichten*.

W. Ramsay[1]) giebt eine *Methode zur Bestimmung der Brechungsexponenten in Prismen mit grofsen brechenden Winkeln* an, welche vorzugsweise für die Bestimmungen an *Krystallen* berechnet ist.

H. G. Madan[2]) giebt in einer Notiz über einige organische *Substanzen mit hohem Brechungsvermögen*, welche als Kitte bei Prismencombinationen angewendet werden können, den Brechungsindex der gelben Natriumlinie für *Naphtylphenylketon* zu 1,666, für *m-Cinnamol* (*m-Styrol*) zu 1,593, für *Monobromnaphtalin* zu 1,662 an. Das Dispersionsvermögen der erstgenannten Verbindung ist fast dasselbe wie das des Schwefelkohlenstoffs.

G. Müller[3]) hat den *Einflufs der Temperatur auf die Brechung des Lichtes* an verschiedenen Flint- und Crownglasprismen, zusammengesetzten Glasprismen, einem Kalkspath- und einem Bergkrystallprisma, für Temperaturen zwischen -12^0 und $+26^0$ untersucht. Bei Crownglas ist dieser Einflufs gering, bei Flintglas wird sowohl das Brechungs- als das Dispersionsvermögen mit zunehmender Temperatur vergröfsert. Bezüglich der weiteren Details mufs die Abhandlung eingesehen werden.

J. Chappuis und Ch. Rivière[4]) haben die früher besprochene Methode zur Untersuchung der Lichtbrechung in Gasen[5]) auf die *Brechung der Luft* angewandt. Die Abhängigkeit des Brechungsindex für den Strahl D bei 21^0 von dem Druck wird durch die Formel $n - 1 = 0{,}000355\,p\,(1 + 0{,}00058\,p)$ ausgedrückt, während die Dichte sich aus der Formel $d = Ap(1 + 0{,}00065p)$ berechnet, so dafs innerhalb der Beobachtungsgrenzen (19 Atmosphären Druck) $(n - 1)/d$ nahezu constant erscheint, wie es die Theorie verlangt.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 209. — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 245. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 279. — [4]) Compt. rend. 102, 1461. — [5]) JB. f. 1883, 236.

Dieselben[1]) haben weiter die *Brechung des Lichtes in Kohlensäure und Cyan* untersucht. Für die D-Linie ist der Brechungsexponent der Kohlensäure bei 21° bis zu einem Druck von 19 Atmosphären als Function des Druckes p durch die Formel

$$n - 1 = 0{,}0_3540p\,(1 + 0{,}0076p + 0{,}0_550p^3)$$

ausgedrückt, wobei p in Metern Quecksilber zu rechnen ist. Die Gröfse $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ der Theorie von Lorentz wird ausgedrückt durch

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 0{,}0_3360p(1 + 0{,}0075p + 0{,}0_549p^3).$$

Der Brechungsindex ist bei 0° und 760 mm Druck $1{,}0_3448$. Mit Hülfe der von Sarrau gegebenen Zahlen für die specifischen Gewichte bei verschiedenen Druckkräften wird für

$$d = Ap\,(1 + 0{,}0074p + 0{,}0_555p^3)$$

eine Formel gefunden, deren Coefficienten nahezu mit denen der vorher genannten Formeln übereinstimmen, so dafs sowohl $(n - 1)/d$ als auch $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ nahezu constante Werthe erhalten. — Für Cyan wurde der Brechungsindex bei 0° und 760 mm Druck zu $1{,}0_3825$ gefunden. Die Untersuchung der Refractionsconstante desselben soll fortgesetzt werden.

Macé de Lépinay[2]) benutzte eine von Fizeau und Foucault aufgefundene Interferenzerscheinung, deren Erörterung nicht in den Rahmen unserer Berichterstattung passen würde, um die *Dispersion und Brechung des Quarzes*, namentlich mit Rücksicht auf die Differenz der beiden Hauptbrechungsexponenten für die verschiedenen Spectralfarben, genauer zu bestimmen, als es bisher geschehen. Die gefundene Abhängigkeit dieser Differenz von der Wellenlänge wird durch die Formel

$$10^3(n' - n) = 8{,}6925 + \frac{1{,}4585 . 10^{-9}}{\lambda^2} - \frac{1{,}4291 . 10^{-19}}{\lambda^4}$$

ausgedrückt, in welcher die Wellenlängen in Centimetern zu rechnen sind.

---

[1]) Compt. rend. 103, 37. — [2]) Ann. Phys. Beibl. 10, 33.

H. Dufet[1]) stellte eine Experimentaluntersuchung über die *Aenderung der Brechungsindices mit der Temperatur* für verschiedene Substanzen an. Zunächst wird eine früher von Ihm mitgetheilte Formel[2]) für den Einflufs der Temperatur auf die Brechungsexponenten des *Quarzes* verbessert:

$$\frac{dE}{dt} = - 0{,}0_5 7223 - 0{,}0_8 37 t,\quad \frac{dO}{dt} = - 0{,}0_5 6248 - 0{,}0_9 5 t.$$

Untersuchungen von *Wasser* in Hohlprismen ergaben für die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge: $n = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} - D\lambda^2$, wo $A = 1{,}327715$, $\log B = \bar{3}{,}35919$, $\log C = \bar{5}{,}65677$, $\log D = \bar{3}{,}70452$ ist, wenn λ in Tausendstelmillimetern ausgedrückt wird. — Reines destillirtes Wasser verschiedener Herkunft verhielt sich gleich; ebenso luftfreies und lufthaltiges. — Die Beobachtungen über den Einflufs der Temperatur werden durch die Formel:

$$dn/dt = - 10^{-7}(125{,}46 + 41{,}285t - 0{,}01304t^2 - 0{,}00460t^3)$$

dargestellt, woraus sich durch Integration ergiebt, unter der Voraussetzung, dafs $n_{20} = 1{,}33292$ ist:

$$n = 1{,}33397 - 10^{-7}(125{,}5t + 20{,}642t^2 - 0{,}00435t^3 - 0{,}00115t^4).$$

Die folgende Tabelle enthält die Indices für verschiedene Temperaturen:

$t =$	50	45	40	35	30°
$n =$	1,32896	1,32974	1,33049	1,33120	1,33242

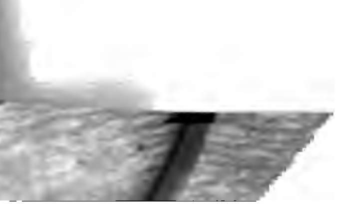
$t =$	25	20	15	10	5	0°
$n =$	1,33242	1,33292	1,33333	1,33364	1,33386	1,33397

Die Ergebnisse dieser Formeln werden vielfach mit den Resultaten früherer Forschungen verglichen[3]). — Für *Flufsspath* wurde zwischen 37 und 17° gefunden:

$$n = n_0 - 0{,}0_4 134 t.$$

Für *Beryll* ergaben sich bei 20° die Brechungsexponenten:

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 282. — [2]) JB. f. 1884, 286. — [3]) Siehe Jamin, JB. f. 1856, 136 ff.; Dale und Gladstone, JB. f. 1859, 440; Müttrich, JB. f. 1864, 101; Fouqué, JB. f. 1867, 96; Lorentz, JB. f. 1881, 63; Damien, JB. f. 1881, 110 f.



	ordinär	extraordinär
Li	1,58620	1,57910
Na	1,58935	1,58211
Tl	1,59210	1,58485

Die Temperaturformeln für Beryll sind:

$$\frac{dO}{dt} = 10^{-7}(189{,}4 - 10{,}34t + 0{,}2735t^2)$$

$$\frac{dE}{dt} = 10^{-7}(180{,}3 - 10{,}314t + 0{,}2735t^2);$$

hiernach wachsen beide Indices mit der Temperatur, der ordinäre stärker als der extraordinäre. Die Doppelbrechung nimmt zu, da der Krystall negativ ist. — Für *Schwefelkohlenstoff* sind die bei 19° erhaltenen Werthe von n und die Aenderungen zwischen 19 und 25° in folgender Tabelle zusammengestellt.

Linien	n_{19}	dn/dt	Linien	n_{19}	dn/dt
A	1,609 462	$-0{,}0_3 7963$	495,7 . .	1,649 957	$-0{,}0_3 8598$
a	1,612 781	$-0{,}0_3 7991$	F . . .	1,653 196	$-0{,}0_3 8651$
B	1,615 645	$-0{,}0_3 8032$	466,7 . .	1,660 418	$-0{,}0_3 8807$
Li	1,617 365	$-0{,}0_3 8063$	438,4 . .	1,673 431	$-0{,}0_3 9130$
C	1,618 936	$-0{,}0_3 8076$	8	1,675 758	$-0{,}0_3 9194$
α	1,622 554	$-0{,}0_3 8141$	g	1,682 401	$-0{,}0_3 9357$
D_2 . . .	1,628 388	$-0{,}0_3 8239$	h	1,690 702	$-0{,}0_3 9570$
Th . . .	1,639 293	$-0{,}0_3 8433$	404,5 . .	1,694 868	$-0{,}0_3 9694$
E	1,641 164	$-0{,}0_3 8453$	H_1 . . .	1,701 028	$-0{,}0_3 9870$
b_1	1,643 410	$-0{,}0_3 8476$			

Bei *Monobromnaphtalin* ergab sich für die Dichte

$$D_t = 1{,}55778(1 - 0{,}0_3 65124t - 0{,}0_7 764t^2),$$

für den Brechungsindex der D-Linie:

$$n_t = 1{,}67169 - 0{,}0_3 4537t,$$

für die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von den Wellenlängen $n = A + B\lambda^{-2} + Cl^{-4} - D\lambda^2$, worin $A = 1{,}638015$, $B = 0{,}005295$, $C = 0{,}0015565$, $D = 0{,}01487$ ist.

Die gemessenen Brechungsexponenten waren:

$B = 1{,}64923$, $C = 1{,}65219$, $D = 1{,}66102$, $b = 1{,}67539$,
$F = 1{,}68480$, $(37) = 1{,}70485$, $(39) = 1{,}70808$.

Ferner wurden *Terpentinöl* und *Alkohol* untersucht. Bei letzterem (möglichst wasserfrei) ergab sich für die D-Linie zwischen 11 und 21° $dn/dt = -0{,}0_3 4179$.

J. W. Brühl[1]) lieferte in einer Discussion der *älteren und neueren Dispersionsformeln* eine vergleichende Zusammenstellung derselben und des Beobachtungsmaterials, an welchem sie zu prüfen sind. Er findet natürlich, dafs eine der neueren Formeln[2]) ebensowenig als eine der älteren „den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstellt“.

Eine zweite Abhandlung von J. W. Brühl[3]) über die *Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grofsem Farbenzerstreuungsvermögen* trägt ebenfalls den Charakter einer kritischen Discussion. Sie betrifft die in neuerer Zeit vielfach ventilirte Frage, ob als das Mafs des specifischen Brechungsvermögens $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ anzusehen sei. Brühl folgert aus der Prüfung beider Formeln an einem umfangreichen Material, dafs die empirische n-Formel nur für die Körper der *Fettreihe* allgemein brauchbar ist, für die ungesättigten aber unzuverlässige und bei einigermafsen starker Dispersion gänzlich unbrauchbare Resultate liefert und daher für chemische Zwecke zu verwerfen ist. Die n^2-Formel sei dagegen von einer solchen Beschränkung auf gewisse Körperclassen frei und auch hinsichtlich der Dispersion einer viel ausgedehnteren Anwendung fähig.

H. Dufet[4]) machte darauf aufmerksam, dafs nach dem Gesetz von Gladstone die *Refraction des Moleküls* einer Substanz von der Temperatur unabhängig sein soll, während sich thatsächlich für die Gröfse $\frac{1}{n-1}\cdot\frac{dn}{dt}$ bei Flüssigkeiten negative

---

[1]) Ber. 1886, 2822; Ann. Chem. 236, 233. — [2]) Vgl. JB. f. 1879, 152 (Lommel); f. 1882, 168 (Wüllner); f. 1884, 289 (Langley); f. 1884, 298 (Wüllner, Ketteler). — [3]) Ann. Chem. 235, 1; Ber. 1886, 2746. — [4]) Ann. Phys. Beibl. 10, 398.

Werthe ergaben. — Für schwach brechende Flüssigkeiten erhält man $-0{,}0_47$; für stark brechende ist der Werth etwas gröfser, für alle aber, mit Ausnahme der nicht ganz reinen *Propionsäure* und des *Amylacetats*, negativ. Bei festen Körpern ist der Werth von $\frac{1}{n-1}\cdot\frac{dn}{dt}$ positiv, etwa $+0{,}0_43$; für Gläser $0{,}0_426$ bis $0{,}0_430$. Für einige Krystalle sind die Werthe in der folgenden Tabelle angegeben, wo bei den einaxigen Krystallen *O* und *E* sich auf den ordinären und extraordinären, bei den zweiaxigen Krystallen α, β, γ sich auf den gröfsten, mittleren und kleinsten Index beziehen.

			O	*E*		α	β	γ
Flufsspath .	$0{,}0_430$	Quarz .	$0{,}0_424$	$0{,}0_422$	Arragonit .	$0{,}0_440$	$0{,}0_441$	$0{,}0_441$
Steinsalz . .	$0{,}0_452$	Beryll .	$0{,}0_423$	$0{,}0_422$	Schwerspath	$0{,}0_431$	$0{,}0_430$	$0{,}0_420$
Sylvin . . .	$0{,}0_442$	Calcit .	$0{,}0_417$	$0{,}0_438$	Cölestin . .	$0{,}0_432$	$0{,}0_436$	$0{,}0_427$
Diamant . .	$0{,}0_415$				Anglesit . .	$0{,}0_440$	$0{,}0_444$	$0{,}0_432$
Blende . .	$0{,}0_461$							

In Lösungen sollen der Theorie nach die festen Körper ihre Eigenschaften behalten, während der Werth auch mit der Concentration schwankt.

Von R. Nasini und A. Scala[1]) liegen Untersuchungen über die *Molekularrefraction der Sulfocyanate, der Isosulfocyanate, des Thiophens und einiger Derivate des Schwefelkohlenstoffs* vor. In der die Resultate zusammenfassenden Tabelle beziehen sich die Indices α, β, γ der Brechungsexponenten auf die drei Wasserstofflinien; R_α ist die mit Zugrundelegung der Formel $(n-1)/d = Const.$ berechnete Molekularrefraction, während R'_α der Formel $(n^2-1)/(n^2+2).d = Const.$ entspricht. Den Werthen R_α entsprechen die Atomrefractionen 5,8 für N, 16,03 für S″ (S in CS_2), 14,0 für S′ (S in

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 695.

den Sulfüren und Sulfhydraten). R'_a entsprechen N = 3,02, S' = 7,87, S'' = 9,02. (S. Tabelle auf folg. Seite.)

Die Zahlen für die Sulfocyanate zeigen folgende Resultate. Die *Senföle* haben ein viel gröfseres Brechungs- und Dispersionsvermögen, als ihre Isomeren, die Sulfocyanate. Für die ersten Senföle stimmen die berechneten Molekularrefractionen mit den gefundenen, was für die Richtigkeit der benutzten Atomrefractionen spricht; für Phenylsenföl ergiebt sich indessen eine gröfsere Abweichung. Dispersion und Brechungsvermögen sind aufsergewöhnlich grofs, als ob die Wirkungen der beiden Gruppen S = C = N und C_6H_5 sich summirt hätten. Aehnliches hat Nasini beobachtet, wenn die Benzilgruppe sich mit einer nicht gesättigten Seitenkette durch ein nicht gesättigtes C-Atom verbindet. — Für die Sulfocyanate liegen die gefundenen Werthe unter den berechneten, wahrscheinlich, weil die angesetzten Atomrefractionen für S und N zu klein sind. — Entgegengesetzt der Regel von Brühl[1]), nach welcher derjenige isomere Körper das gröfsere Brechungsvermögen besitzt, der die gröfsere Verbrennungswärme zeigt, verhalten sich *Methylsulfocyanat* (Verbrennungswärme 398 950), *Methylsenföl* (392 060). Die Brühl'schen Betrachtungen würden für das *Thiophen* zu einer von der allgemein angenommenen verschiedenen Formel führen. — Die Derivate des Schwefelkohlenstoffs bestätigen das früher von E. Wiedemann und Nasini[2]) erhaltene Resultat, dafs beim Zusammentritt einer gröfseren Anzahl von Schwefelatomen die Atomrefraction des Schwefels beträchtlich ansteigt, so dafs bei den Verbindungen mit 4 Atomen Schwefel etwa $^1/_4$ (S_4) = 17,42 bis 17,50 zu setzen wäre.

J. H. Gladstone[3]) studirte die *ätherischen Oele*, mit welchen Er sich schon früher wiederholt beschäftigt hat[4]), hinsichtlich ihrer *specifischen Refraction und Dispersion*, um aus den optischen Constanten Schlüsse auf die Molekularstructur zu ziehen, da die Doppelbindung von *Kohlenstoffatomen* bekanntlich[5]) die specifische

[1]) JB. f. 1881, 1108 f. — [2]) JB. f. 1885, 307. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 609. — [4]) JB. f. 1863, 545; f. 1872, 813. — [5]) JB. f. 1881, 1109 f.

Tabelle vo

Name	Formel	Mol.-Gew.	Temp. Grad	d_4	μ_a	μ_D
Methylsulfocyanat	C_2H_3NS	73	23,8	1,06935	1,46509	1,46801
Aethylsulfocyanat	C_3H_5NS	87	22,9	1,00715	1,46234	1,46533
Methylisosulfocyanat . . .	C_2H_3NS	73	37,2	1,06912	1,52046	1,52576
Aethylisosulfocyanat . . .	C_3H_5NS	87	23,4	0,99525	1,50627	1,51093
Allylisosulfocyanat	C_4H_5NS	99	24,2	1,00572	1,51572	1,52212
Phenylisosulfocyanat . . .	C_7H_5NS	135	23,4	1,12891	1,63959	1,64918
Thiophen	C_4H_4S	84	25,1	1,05928	1,52202	1,52684
Allylsulfid	$C_6H_{10}S$	114	26,8	0,88765	1,48384	1,48770
Methyläthylxanthogenat .	$C_4H_8OS_2$	136	25	1,11892	1,54032	1,54619
Diäthylxanthogenat . . .	$C_5H_{10}OS_2$	150	26,8	1,07400	1,51524	1,53224
Aethyldioxylsulfocarbonat	$C_6H_{10}O_2S_4$	242	24,8	1,26043	1,61603	1,62417
Methylpropylxanthogenat .	$C_5H_{10}OS_2$	150	24,8	1,08409	1,53010	1,53554
Aethylpropylxanthogenat .	$C_6H_{12}OS_2$	164	26,1	1,05054	1,52138	1,52636
Propyldioxylsulfocarbonat	$C_8H_{14}O_2S_4$	270	26,2	1,19661	1,59309	1,60037

Refraction vergröfsert. Diese wird für die Linie A festgestellt, während die specifische Dispersion aus den Refractionsconstanten für A und H berechnet wird: $\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d} = \frac{n_H - n_A}{d}$. Die nachfolgende Tabelle enthält in der vierten Columne die Zahl der doppeltgebundenen Kohlenstoffpaare, auf welche die Gröfse der optischen Constanten schliefsen läfst, in der fünften und sechsten Columne die aus der Annahme, dafs die *Doppelbindung* das normale Aequivalent des Kohlenstoffs um 2,2 vergröfsere, zu berechnenden optischen Gröfsen. Dabei sind die Angaben bezogen auf Moleküle mit 10 Kohlenstoffatomen, ohne Rücksicht darauf, ob nicht eine Formel mit C_5, C_{15}... der Wirklichkeit entspricht.

Nasini und Scala zu Seite 295.

$\frac{\mu_\beta-\mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\gamma-\mu_\alpha}{d}$	$\frac{\mu_\alpha-1}{d}$	$P\frac{\mu_\alpha-1}{d}$	R_α	$\frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$P\cdot\frac{\mu_\alpha^2-1}{\mu_\alpha^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	R'_α
0,0104	0,0166	0,43942	31,75	33,80	0,25856	18,87	18,97
0,0165	—	0,45906	39,94	41,40	0,27313	23,76	23,53
0,0169	—	0,48681	35,54	35,75	0,28456	20,27	20,12
0,0168	—	0,50869	44,26	43,35	0,29865	25,98	24,68
0,0188	—	0,51278	50,76	50,75	0,30018	29,71	28,94
0,0315	0,0529	0,56655	76,48	70,51	0,31898	43,06	39,94
0,0197	0,0264	0,49281	41,40	41,70	0,28792	24,13	23,73
0,0158	0,0253	0,54508	61,74	61,90	0,32224	36,73	36,71
0,0197	—	0,48289	65,67	63,35	0,28053	38,15	36,75
0,0293	—	0,47970	71,96	70,95	0,28090	42,13	41,27
0,0346	—	0,48875	118,28	108,90	0,27725	67,09	62,20
0,0187	—	0,48898	73,34	70,95	0,28498	42,75	41,27
0,0180	—	0,49630	81,39	78,55	0,29003	47,56	45,83
0,0137	—	0,49560	133,81	124,10	0,28320	76,46	71,34

Tabelle von J. H. Gladstone.

Kohlenwasserstoffe	$\frac{n_A-1}{d}$ beob.	$\frac{n_H-n_A}{d}$ beob.	Doppel-bind.	$\frac{n_A-1}{d}$ berechn.	$\frac{n_H-n_A}{d}$ berechn.
Cymhydren	0,543	0,0246	0	0,543	0,0243
Menthen	0,548	0,0313	1	0,547	0,0298
Terpene	0,537	0,0295	1	0,537	0,0296
Terpen	0,537	0,0294	1	0,537	0,0296
Campher	0,528	0,0269	1	0,537	0,0296
Die Cedrene	0,538	0,0296	1	0,537	0,0296
Die Citrene	0,551	0,0334	2	0,553	0,0354
Isoterpen	0,552	0,0337	2	0,553	0,0354
Kautschin	0,554	0,0366	2	0,553	0,0354
Cymol	0,560	0,0406	3	0,558	0,0413
Isopren	0,592	0,0470	4	0,585	0,0472

Die zweite Tabelle enthält die benutzten Brechungsindices, soweit dieselben noch nicht veröffentlicht sind, sowie einige neue Bestimmungen von Cymol, Carvol und Anethol[1]).

Substanz	Temp.	Dichte	n_A	n_D	n_H
Terpen (von Pinus) . .	10,2°	0,8711	1,4683	1,4742	1,4939
„ (von Salbei) . .	24,5	0,8632	1,4611	1,4667	1,4855
„ (von Minze) . .	17,8	0,8646	1,4635	1,4696	1,4891
Cymol	21	0,8551	1,4759	1,4835	1,5083
Kautschin	16	0,8449	1,4680	1,4750	1,4989
Pentin	18	0,6766	1,4007	1,4079	1,4331
Isopren	18	0,6709	1,3973	1,4041	1,4282
Terpinol	10	0,9296	1,4770	1,4838	1,5026
Carvol	11	0,9667	1,4940	1,5020	1,5298
Anethol	21	0,9869	1,5464	—	1,6167
„ (künstl.)	21	0,9870	1,5474	1,5614	1,6174

J. H. Gladstone[2]) giebt in einer zweiten Mittheilung über die *ätherischen Oele* auch die Refractions- und Dispersionsäquivalente an, sowie einige Schlufsfolgerungen bezüglich der Differenz in der Structur des *Terpens* und *Camphens*, welche Er indessen selbst als hypothetisch bezeichnet.

A. Schrauf[3]) knüpft an eine Bemerkung über das *Dispersionsäquivalent des Schwefels* eine Discussion über den zweckmäfsigsten Ausdruck für das Dispersionsäquivalent und erörtert die Frage, ob dasselbe proportional d^{-1} gesetzt werden müsse, wie es Gladstone thut, oder proportional d^{-2} respective d^{-3}. Die Discussion führt zu dem Resultate, dafs innerhalb homologer Reihen von CHO-Verbindungen der Werth des Dispersionsäquivalentes bei einem Mittelgliede am besten durch die Summation der für Endglieder geltenden Zahlen abgeleitet werden kann, wenn man die d^{-3}-Formel benutzt, weniger gut bei Proportio-

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 311 (Kanonnikoff). — [2]) Chem. News 54, 323. — [3]) Ann. Phys. [2] 27, 300.

nalität mit d^{-2}, am schlechtesten bei d^{-1}. Bei einer Gruppe von CHS enthaltenden Verbindungen liefert die d^{-2}-Formel Werthe für das Dispersionsäquivalent des Schwefels, welche mit denen des freien prismatischen Schwefels übereinstimmen. Die d^{-1}- und d^{-3}-Formeln liefern dagegen ungünstige Resultate.

J. Thomsen[1]) hält die Anschauung von Brühl[2]), dafs die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen der *Kohlenwasserstoffe* keinen Einflufs auf die Molekularrefraction derselben ausübt, während dieselbe durch die mehrfachen Bindungen vermehrt wird, und zwar um eine constante Gröfse je nach der Art der Bindung, nicht für ganz correct. In einer Discussion über den vermeintlichen *Einflufs der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction* stellt Er für die Refraction der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2m}, die Formel auf

$$n.c + 2mh + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3 = R,$$

worin c und h die Refraction des Kohlenstoff- resp. des Wasserstoffatoms bezeichnet, die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen beziehungsweise α, β, γ ist, und der Einflufs einer mehrfachen Bindung je nach der Art v_1, v_2, v_3 ausmacht. Nach Brühl fände die Relation:

$$nc + 2mh + \beta v_2 + \gamma v_3 = R$$

statt, da $v_1 = 0$ sein solle, und natürlich hätten c, h, v_2 und v_3 hier andere Werthe. Durch ein rechnerisches Verfahren eigenthümlicher Art und durch Einführung der Hypothese, dafs $v_2 = 2v_1$, $v_3 = 3v_1$ sei, gelangt Thomsen dann weiter zu der einfachen Formel $R = nx + my$ und berechnet die Gröfsen x und y aus den Daten für fünf Kohlenwasserstoffe mit acht Atomen C im Molekül. Dem Nachweise, dafs mit Hülfe dieser Constanten bessere Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung bei einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mit 0 bis 5 doppelten Bindungen erzielt wird, als mit den Brühl'schen, widerspricht Dieser[3]). Es ergäbe sich leicht, dafs die Uebereinstimmung

---

[1]) Ber. 1886, 2837. — [2]) JB. f. 1881, 1108 f. — [3]) Ber. 1886, 3103.

eine zufällige sei und für andere Classen von Verbindungen nicht stattfinde.

Gouy's[1]) Experimentaluntersuchung über die *Beugung des Lichts* ist wegen des vorherrschend physikalischen Inhaltes zur Besprechung nicht geeignet. Dasselbe gilt von der Untersuchung W. Wien's[2]) über die bei der Beugung des Lichts auftretenden Absorptionserscheinungen.

R. T. Glazebrook[3]) machte die Wahrnehmung, dafs man bei Untersuchungen über die Polarisation des Lichtes durch Reflexion und Brechung oft von Tag zu Tag andere Werthe erhält. Um die Ursachen dieser Veränderungen zu ermitteln, untersuchte Er den *Einflufs der Feuchtigkeit der Luft auf die Brechung des polarisirten Lichts* in Glasplatten und fand denselben von merklicher Gröfse. Bei trockener Luft liegt die Polarisationsebene des gebrochenen Lichts der des einfallenden näher, als bei feuchter Luft.

J. Conroy[4]) hat genaue Messungen über die *Polarisation des Lichts durch Reflexion am Kalkspath* in verschiedenen Medien, Luft, Wasser und Chlorkohlenstoff, angestellt. Die Details der Resultate sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, aus denen sich nicht wohl ein nützlicher Auszug machen läfst.

A. Righi[5]) begründet auf Seine Untersuchungen über die *Reflexion polarisirten Lichtes am Pole eines Magnets*[6]), die fortgesetzt wurden, eine neue Theorie der hierbei auftretenden Polarisationserscheinungen. Der physikalisch-theoretische Charakter der Abhandlung verbietet ein näheres Eingehen auf die Details der Untersuchung.

A. Kundt[7]) beobachtete, dafs *Metallschichten*, welche bei elektrischen Entladungen im Vacuum durch Zerstäuben der Kathode auf den Glaswänden niedergeschlagen werden[8]), *Doppelbrechung* zeigen. Die Bildung der Metallspiegel geschah in einem

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 145; vergl. JB. f. 1884, 299. — [2]) Ann. Phys. [2] 28, 117. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 574. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 173. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 8, 65. — [6]) JB. f. 1885, 345. — [7]) Ann. Phys. [2] 27, 59. — [8]) Vgl. diesen JB., S. 288 (E. van Aubel).

etwa 10 cm weiten Glascylinder, der oben und unten durch abgeschliffene Glasplatten mit eingekitteten Glasröhrchen geschlossen wurde. Durch das Röhrchen der unteren Platte ging die Anode von Aluminium, durch das der oberen Platte die Kathode, meist Platin, aber auch Palladium, Gold, Silber, Eisen und Kupfer. Die Glasplatte, auf welcher der Niederschlag sich bilden sollte, wurde auf einen Glasdreifufs horizontal unter die vertical abwärts gerichtete Kathode gelegt, und der Apparat durch eine Quecksilberluftpumpe evacuirt. Da der Niederschlag unmittelbar unter der Kathode am stärksten wird und in gröfserer Entfernung dünner ist, zeigen sich Newton'sche Farbenringe, wie bei den Nobili'schen elektrolytischen Niederschlägen. Die *Doppelbrechung der durchsichtigen Metallspiegel* wurde zunächst mit Rücksicht auf die Frage nach ihrer Ursache untersucht. Die Annahme, dafs eine elastische Spannung des Niederschlages die Doppelbrechung veranlasse, scheint ausgeschlossen zu sein. Die Abhängigkeit der Erscheinung von den Versuchsumständen wird späteren Untersuchungen vorbehalten.

P. Sabatier[1]) untersuchte die *Absorption von Chromsäure und den Chromaten der Alkalien*, indem Er den „Durchlässigkeits-Coefficienten" für Strahlen verschiedener Wellenlänge bestimmte. Die Intensität eines durch eine absorbirende Flüssigkeitsschicht durchgegangenen Lichtes J' ist gleich der Intensität J des auffallenden Lichtes, multiplicirt mit einer Gröfse $\alpha^{\frac{e}{n}}$, in welcher e die durchstrahlte Dicke in Centimetern, n die Zahl von Litern, in welchen 1 Aequivalent der absorbirenden Substanz (50,2 g Chromsäure) gelöst ist, α den Durchlässigkeitscoefficienten bezeichnet. — Zunächst bestätigten Bestimmungen dieses Coefficienten bei verschiedenen Schichtendicken die Proportionalität der Absorption mit diesen. — Für eine Anzahl von Strahlen sind die α in Chromsäure in folgender Zusammenstellung gegeben:

$\lambda =$	548	555	562	569	577	585	593
$\alpha =$	0,02	0,137	0,34	0,623	0,815	0,905	0,945

---

[1]) Compt. rend. 103, 49; Chem. News 54, 44.

Roth ($\lambda = 548$) geht also fast ungeschwächt durch. Ferner werden die Coefficienten α für *Kalium-* und *Ammoniumdichromat* angegeben, und zwar sowohl für die gelösten als festen Salze:

λ	= 545	548	555	562	569	577	585	593
α (in Lösung)	= 0,05	0,03	0,15	0,352	0,63	0,82	0,894	0,955
α (im festen Salz)	= 0,05	0,024	0,143	0,36	0,631	—	—	—

Der Transmissionscoefficient ist also für die gelösten Salze derselbe, wie für die Salze im festen Zustande; auch sind die Werthe merklich dieselben, wie bei der Säure. — Das grüne *Kaliumchromat* zeigt in verdünnteren Lösungen ein wenig stärkere Absorption, als in concentrirteren, was einer partiellen *Dissociation* zugeschrieben wird. Die Zahlen für α in der ersten Reihe beziehen sich auf eine Lösung mit 1 Aeq. Säure pro Liter, die der zweiten auf eine Lösung mit 2 Aeq. Säure:

λ	= 494	499	503	506	508	511	513	518	524
1 Aeq., α	= —	0,06	0,18	0,325	0,44	0,61	0,69	0,85	0,92
2 Aeq., α	= 0,025	0,108	0,207	0,43	0,51	0,62	0,69	0,84	0,93

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden.

B. Hasselberg[1]) bespricht die Vorzüge und Nachtheile von *Schwefelkohlenstoffprismen* bei spectroskopischen Beobachtungen von hoher Präcision.

J. N. Lockyer[2]) empfiehlt, ein Rutherfurd'sches Gitter quer durchzuschneiden und die eine Hälfte gegen die andere verschiebbar zu machen, um ein Hülfsmittel für *spectroskopische Beobachtungen* über das verschiedene Verhalten verschiedener Linien zu erhalten, welches die Linien gleichzeitig zur Anschauung bringt.

J. M. Eder[3]) veröffentlichte im Anschluſs an frühere Untersuchungen[4]) eine Abhandlung über einige geeignete praktische

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 415. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 39, 416. — [3]) Monatsh. Chem. 7, 429. — [4]) JB. f. 1885, 349.

Methoden zur *Photographie des Spectrums* in seinen verschiedenen Bezirken mit *sensibilisirten Bromsilberplatten.*

E. Spée [1]) machte in einigen Bemerkungen über die *Diffractionsspectra* auf störende Erscheinungen aufmerksam, welche schon früher beobachtet und als „Geister" bezeichnet wurden.

S. P. Langley [2]) hat die *Beobachtungen über unsichtbare Wärmespectren und die Aufsuchung bisher unbekannter Wellenlängen* mit verfeinerten Hülfsmitteln noch weiter geführt als früher [3]). Die Resultate der Untersuchung sind von wesentlich physikalischem Interesse; das Wichtigste über Langley's Methode findet sich in den früheren Berichten.

Langley macht in einer dieser Mittheilungen [4]) darauf aufmerksam, dafs das Wärmemaximum kalter dunkler Körper einer Wellenlänge von mehr als 0,0027 mm correspondirt, während die Sonne nach Seinen Untersuchungen keine Strahlen von so grofser Wellenlänge aussendet. Das Wärmemaximum soll ferner seine relative Stellung im Spectrum verändern, wenn die Temperatur vergröfsert wird. Langley hält es für wahrscheinlich, dafs mittelst des Bolometers Strahlungen von bis zu 0,0150 mm constatirt werden könnten.

H. Becquerel [5]) giebt Seiner auf die Phosphorescenzerscheinungen gegründeten Methode der *Spectrographie im Ultraroth* [6]) vor Langley's Bolometermethode den Vorzug, weil sie ein Gesammtbild der unsichtbaren Strahlung gewährt und, wenigstens bis zu 0,001 880 mm Wellenlänge, mehr Details erkennen läfst.

A. Cornu [7]) hat Seine früher besprochene Methode zur Trennung der *tellurischen Banden* von den solaren [8]) bei weiteren Studien über die Banden α, B, A angewandt.

L. Bell [9]) veröffentlichte sehr genaue und ausführliche Messungen der Linien im *ultravioletten Spectrum des Cadmiums.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 12, 439. — [2]) Sill. Am. J. [3] 31, 1; 32, 83; Phil. Mag. [5] 21, 394; 22, 149; Ann. chim. phys. [6] 9, 433. — [3]) JB. f. 1882, 177; f. 1883, 242; f. 1884, 289. — [4]) Compt. rend. 102, 162. — [5]) Daselbst 209. — [6]) JB. f. 1883, 241; f. 1884, 291. — [7]) Ann. chim. phys. [6] 7, 5. — [8]) JB. f. 1884, 289. — [9]) Sill. Am. J. [3] 31, 426.

G. Kobb[1]) untersuchte das *Emissionsspectrum des Germaniums*, welches zu diesem Zwecke als die eine Elektrode eines grossen Inductors einer Platinelektrode gegenübergestellt wurde. Die gemessenen Linien sind folgende: λ = 6336, 6020 (sehr stark), 5892 (sehr stark), 5255,5, 5228,5, 5209, 5177,5 (breit diffus), 5934, 5131 (breit diffus), 4813 (breit diffus), 4742 (breit diffus), 4684,5 (scharf schwach), 4291 (diffus schwach), 4260,5 (diffus schwach), 4225,5, 4178 (diffus schwach).

E. Wiedemann[2]) verweist gegenüber einer Abhandlung von H. Lagarde[3]) über das *Spectrum des Wasserstoffs* auf die Nachtheile, welche die Anwendung von Inductionsspiralen bei derartigen Untersuchungen mit sich bringt, und welche bei Benutzung der Holtz'schen Influenzmaschine vermieden werden.

H. Deslandres[4]) photographirte das *Stickstoffspectrum* des negativen Poles, um die behauptete Identität desselben mit dem Nordlichtspectrum zu prüfen. Es gelang Ihm hierbei, eine bei λ = 391 besonders stark im sehr verdünnten Gase hervortretende Bande mittelst eines Rowland'schen Gitters in einzelne feine Linien aufzulösen, und Er fand, dafs die diesen Linien entsprechenden Schwingungszahlen (die reciproken Werthe der Wellenlängen) eine arithmetische Progression bilden.

H. W. Vogel[5]) bemerkte, dafs die Mischung einer verdünnten Lösung von *Anilinblau*, welche noch Roth durchläfst, und einer Lösung von gelbem *Chrysanilin*, die Gelb und Roth durchläfst, im durchgehenden Lichte nicht grün, sondern feurigroth erscheint. — *Methylviolett* und das violette Licht einer mit Stickstoff gefüllten Geifsler'schen Röhre erscheinen durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak hindurch gesehen blau, nicht violett, obwohl die violetten Strahlen durchgelassen werden. Hieraus wäre zu schliefsen, dafs das Spectrumviolett wenig Antheil an der Farbenempfindung hat.

---

[1]) Ann. Phys. [2] 29, 670. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 7, 143. — [3]) JB. f. 1885, 320. — [4]) Compt. rend. 103, 375; Chem. News 54, 100. — [5]) Ann. Phys. [2] 28, 130.

J. Janssen[1]) fand bei der Fortsetzung Seiner im vorigen JB. besprochenen Versuche[2]) über die *Absorptionsspectren des Sauerstoffs*, dafs das zweite von Ihm entdeckte Spectrum, welches aus schwer aufzulösenden Banden besteht, sich wesentlich anders verhält als das erste, dem die Gruppen A, B, α des Sonnenspectrums entsprechen. Dasselbe wurde in Röhren von verschiedener Länge unter verschiedenem Druck hervorgebracht, und es zeigte sich, dafs es sich in derselben Weise entwickeln würde, wenn man, von einem beliebigen Ausgangspunkte ausgehend, die Länge der durchstrahlten Schicht umgekehrt proportional dem Quadrate der Dichtigkeit änderte. Daher erklärt sich, warum die Banden nicht durch die Atmosphäre bei sinkender Sonne erzeugt werden; es ändert sich nur die Dicke, nicht die Dichte der durchstrahlten Schicht und die Aenderung der Dicke ist nicht ausreichend für das Zustandekommen der Erscheinung. — In einer Röhre von 0,42 m Länge wurde das Spectrum bei 70 Atmosphären Druck erhalten, während 860 Atmosphären erforderlich gewesen wären zufolge dem mit einer 60 m langen Röhre angestellten Versuch, wenn lediglich die Menge des absorbirenden Sauerstoffs, also das Product aus der Länge der Schicht und der Dichte, mafsgebend wäre.

H. Becquerel[3]) wurde durch Seine Versuche über die Absorption zu der Vorstellung geführt, dafs die selective Absorption bedingt sei durch synchrone Bewegungen, welche der absorbirenden Substanz eigenthümlich sind, und schlofs hieraus, dafs eine *Variation der Absorptions- und Phosphorescenzspectra* beobachtet werden müsse, wenn man die Substanz unter verschiedenen Umständen betrachte. Entsprechend fand Er bei einer concentrirten *Didymnitrat*-Lösung eine Absorptionsbande bei $\lambda = 579$, dem Brechungsindex 1,4388. Bei einer verdünnten Lösung erschien dieselbe Bande bei $\lambda = 574{,}5$, entsprechend $n = 1{,}3454$. — Auch bei Krystallen wird die Hypothese bestätigt. Der Liste von Krystallen, welche Absorptionsbanden

[1]) Compt. rend. 102, 1352; Chem. News 54, 19. — [2]) JB. f. 1885, 324. — [3]) Compt. rend. 102, 106; Chem. News 53, 77.

zeigen, fügt Becquerel einige hinzu, welche Didym enthalten, nämlich schottischen *Strontianit* und *Leucophan*. Die Absorptionsstreifen haben folgende Lage:

Schottischer Strontianit: 588, 584,5, 580,7, 577,5, 573,5, 570,7, 567;
Leucophan: 599, 593, 589,2, 585,5, 582, 578,2, 573,5, 528.

Dabei ändert sich das Absorptionsspectrum mit der Lage der Krystalle. Bei den optisch einaxigen Krystallen zeigt der extraordinäre Strahl ein anderes Absorptionsspectrum als der ordinäre, so beim *Scheelit*:

Der ordinäre 593, 588,5, 585, 579, 573,5;
der extraordinäre 596, 593, 588,5, 586, 585, 579, 578, 573,5.

Derselbe[1]) verfolgte in einer zweiten Mittheilung über die *Variation der Absorptionsspectra in anisotropen Medien* die Abhängigkeit der Spectralerscheinungen von der Lage der optischen Axen gegen die Richtung des durchgehenden Lichtes bei optisch zweiaxigen Krystallen.

Die Abhandlung von C. Liebermann und St. v. Kostanecki[2]) über die *Spectra der methylirten Oxyanthrachinone* läfst keinen Auszug zu. Die Untersuchung bezieht sich auf die Di- und Trioxyanthrachinone, deren Methylderivate Spectralerscheinungen zeigen, welche denjenigen der zugehörigen Grundsubstanzen ähnlich sind. Das Spectrum wird durch den Eintritt einer Methylgruppe nur äufserst wenig verschoben; die Verschiebung wächst zwar mit der Zahl der Gruppen, es ändert sich aber der allgemeine Charakter des Spectrums auch hierbei nicht wesentlich. Dagegen kann die Aehnlichkeit der Homologen mit den Grundsubstanzen und die Verschiedenheit dieser unter einander bezüglich der Spectra zur Erkennung ihrer *Constitution* verwerthet werden.

H. Danzebrink[3]) zieht aus Versuchen mit Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, die zwischen 0 und 12,9 Proc. Kupferoxyd enthielten, mit Alkanninlösungen, die bis zu 20 Proc.

[1]) Compt. rend. 103, 198. — [2]) Ber. 1886, 2327. — [3]) Ann. Phys. Beibl. 10, 493.

enthielten, mit Roseo-Kobalt-Ammonium, Roseo-Kobalt-Oxyd-Nitrat und Roseo-Kobalt-Chlorid, mit Lösungen von Jod in Alkohol und Schwefelkohlenstoff den Schlufs, dafs *Absorption und Brechung* unabhängige Erscheinungen sind. Der Gang der Brechungsexponenten in Lösungen mit steigender Concentration erfolgt durchaus in der gleichen Weise bei schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak wie bei Natriumsulfat. Es ist daher anzunehmen, dafs die Brechung erst dann von der Absorption beeinflufst wird, wenn diese so stark wird, dafs anomale Dispersion eintritt.

Von W. Crookes sowohl als von Lecoq de Boisbaudran liegen wiederum mehrere Untersuchungen über die *Spectra der seltenen Erden* vor [1]). Der Hauptzweck dieser Arbeiten dürfte sein, die Erkennung und Trennung der verschiedenen chemischen Elemente, deren in den Mineralien Gadolinit, Samarskit, Didymit etc. gemischt vorkommenden Oxyde sich auf chemischem Wege nicht vollständig von einander scheiden lassen, auf spectralanalytischem Wege zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke bedienen sich beide Forscher der von Crookes geschaffenen Methode der Phosphorescenzspectra (oder Fluorescenzspectra, nach L. de Boisbaudran), welche bei Bestrahlung der Körper durch das Kathodenlicht der elektrischen Entladungen im Vacuum erzeugt werden, während de Boisbaudran daneben auch von der im vorigen JB. besprochenen, von Ihm selbst erfundenen Spectralmethode Gebrauch macht. — Die Schlufsfolgerungen, welche die beiden mit demselben Material in gleicher Richtung arbeitenden Chemiker aus Ihren Ergebnissen ziehen, machen es indessen fast unmöglich, über die positiven Resultate ohne Rücksicht auf die divergirenden Anschauungen der Beobachter zu berichten, während andererseits die Verschiedenheit der Auffassungen sich als auf einem Wortstreit beruhend zu enthüllen scheint. — Die Abhandlungen von Crookes betreffen folgende Gegenstände: 1) das Spectrum der *Erbia* [2]); 2) das Spectrum

[1]) Siehe JB. f. 1883, 248; f. 1885, 331 ff. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 40, 77; Chem. News 53, 75; Compt. rend. 102, 506.

der *Erde* Y_α [1]); 3) die spectroskopische Entdeckung neuer Elemente im *Gadolinit* und *Samarskit* [2]); 4) das Absorptionsspectrum des *Didyms* [3]); 5) was ist *Yttria?* [4]); 6) das Spectrum des *Samariums* [5]). — Lecoq de Boisbaudran behandelt: 1) das Spectrum der seltenen Erden der *Terbiumgruppe* [6]); 2) die den *Elementen* Z_α *und* Z_β eigenthümlichen Spectrallinien [7]); 3) das Spectrum des *Yttriums* [8]).

Der französische Forscher hatte in den früheren Untersuchungen darauf aufmerksam gemacht, dafs aufser den bereits mit Sicherheit bekannten Oxyden, welche in der *Terbia* in wechselnden Mengen gemischt vorhanden sind, also aufser Yttria, Holmia, Ytterbia, Samaria, Erbia und der noch unbenannten gelben Erde noch andere verwandte Oxyde in den seltenen Erden nachweisbar zu sein schienen, und auf Grund der Untersuchung von Fluorescenzspectren hatte Er zwei neue Substanzen Z_α und Z_β angenommen. Neuerdings ist es Ihm gelungen, die chemische Trennung der Erden weiter zu treiben als bisher und eine Oxydmischung zu erhalten, welche bei dem Ueberspringen der Inductionsfunction auf ihre salzsaure Lösung ein Spectrum ohne die Linien von Yt, La, Tu, $Y\alpha$, Sc, Yb, zeigt, während das Absorptionsspectrum die von Di, Sm, Er, Tu herrührenden Banden nicht erkennen läfst. Hieraus wäre zu schliefsen, dafs die in Rede stehende Erde nur Holmium, Terbium, die Erden, welchen die Fluorescenzspectra Z_α und Z_β entsprechen, und eine noch unbekannte Substanz enthalten kann. Die weitere Prüfung des elektrischen Spectrums zeigte jedoch, dafs die nachfolgend verzeichneten Linien und Banden desselben wahrscheinlich keinem der bekannten Oxyde ihren Ursprung verdanken, sondern einer davon unterschiedenen Substanz Z_γ zuzuschreiben sind. Es sind die Linien λ = 583,5, 575,0, 570,0, 526,9, 525,9. Letztere ist die stärkste. — Nach den neueren Untersuchungen entsprechen der Erde Z_α die

---

1) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 236; Chem. News **53**, 133; Compt. rend. **102**, 646. — 2) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 502; Chem. News **54**, 13. — 3) Chem. News **54**, 27. — 4) Daselbst 39. — 5) Daselbst 28, 40, 54, 63, 76. — 6) Compt. rend. **102**, 153; Chem. News **53**, 63. — 7) Compt. rend. **102**, 899; **103**, 113; Chem. News **53**, 217. — 8) Compt. rend. **102**, 1536; Chem. News **54**, 15.

Fluorescenzbanden bei $\lambda = 573$ und $476^1/_2$, während Z_β durch die Banden $\lambda = 620^1/_2$, $585^3/_4$, $543^1/_5$, 487 charakterisirt ist. Fügt man einer Lösung, welche beide Erden in gröfserer Quantität enthält, eine kleine Menge Ruthenium-, Platin- oder Eisenchlorid zu, so werden alle Banden von Z_β ausgelöscht, während die von Z_α bestehen bleiben. Es wird diese Erscheinung discutirt mit Rücksicht auf die Frage, ob nicht beide Gruppen von Linien demselben Körper angehören können. De Boisbaudran glaubt, dafs vielmehr gerade aus dieser Erscheinung auf die Verschiedenheit der Ursachen der beiden Spectra geschlossen werden mufs. Crookes dagegen scheint dieser Schlufsfolgerung nicht ohne Weiteres zustimmen zu wollen, und der Bemerkung, dafs Z_α und Z_β von Yttria verschiedene Oxyde seien, deren Spectra gerade dann am stärksten auftreten, wenn die Erde nur sehr wenige oder gar keine Yttria enthält, setzt Er die Frage: was denn Yttria sei, entgegen. Nach Crookes ist *Yttria* die Bezeichnung für alle diejenigen Erden, welche chemisch mit der von allen Chemikern so genannten Yttria identisch sind, gleichviel ob zufolge der Behandlung dieses oder jenes Spectrum auftritt. Seine Untersuchungen, sagt Crookes, hätten gezeigt, dafs das complexe Molekül Yttria in einfachere Moleküle zerfalle, von denen noch keineswegs ausgemacht ist, ob jedes ein Oxyd eines anderen Elementes ist, so lange nicht das chemische Verhalten Anzeichen hierfür giebt. — Es scheint nach Allem die Untersuchung noch nicht abgeschlossen zu sein, weshalb wir uns darauf beschränken, eine von Crookes zusammengestellte tabellarische Uebersicht der neu entdeckten „Elemente auf Probe" mitzutheilen. Die Buchstaben D, S, G deuten darauf hin, dafs die Substanzen vom Didymit, Samarskit respective Gadolinit abstammen. (Siehe Tabelle auf folg. Seite.)

Charakteristische Spectrallinien	Mittlere Wellenlänge der Banden	$\frac{1}{\lambda^2}$	Vorläufige Benennung	Bemerkungen
Absorptionsbanden im Violett und Blau	443	5096	D_α	wahrscheinlich neu
	475	4482	S_β	" "
Helle Linien im Violett .	456	4809	S_γ	Ytterbium
" " " Dunkelblau	482	4304	G_α	wahrscheinlich neu
Halbe Linien im Grünblau (Mitte eines Paares) . .	545	3367	G_β	Gadolinium oder Z_β
Helle Linien im Grün . .	564	3144	G_γ	wahrscheinlich neu
" " " Citrongelb	574	3035	G_δ	" " od. Z_α
Helle Linien im Gelb . .	597	2806	G_ϵ	" "
" " " Orange .	609	2693	S_δ	" "
" " " Roth . .	619	2611	G_ζ	" "
" " " Dunkelroth	647	2389	G_η	" "

Nach Crookes besteht das Phosphorescenzspectrum der *Erbia* aus vier grünen Banden ($\lambda = 5564, 5450, 5318, 5197$), welche mit keiner aus dem Yttrium- oder Samarium-Spectrum coïncidiren. — Eine aus den Samarskit-Erden erhaltene Fractionirung, deren Spectrum beschrieben wird, zeigte sich durch die spectroskopische Untersuchung als identisch mit der von Marignac[1]) dargestellten Erde Y_α. Dagegen zeigte ein Vergleich mit einer Probe von S. L. Smith's Erde „Mosandra"[2]), dafs diese zusammengesetzt war, und Yttria enthielt. — Die Abhandlung über das *Samarium* ist ein Wiederabdruck der in den „Philosophical Transactions of the Royal Society" veröffentlichten grundlegenden Arbeiten, deren Mannigfaltigkeit eine kurze Berichterstattung nicht zuläfst.

[1]) JB. f. 1880, 294 ff. — [2]) JB. f. 1882, 1574.

Lecoq de Boisbaudran[1]) veröffentlichte ferner mehrere Studien über die *Fluorescenz von Wismuth- und Manganverbindungen* unter dem Einfluſs elektrischer Entladungen im Vacuum. Mangansulfat und Wismuthsulfat für sich allein geben kein Fluorescenzspectrum, wenn sie vorher bis zur Rothgluth erhitzt werden. Dagegen sind diese Verbindungen im Stande, die Fluorescenzerscheinungen anderer Substanzen, mit denen sie gemischt werden, wesentlich zu modificiren, respective lebhafte Fluorescenz hervorzurufen, auch wenn die beigemischten Substanzen für sich allein nicht fluoresciren. Bezüglich der vielfach variirten Beobachtungen mit den verschiedensten Verbindungen muſs auf die Originalabhandlungen verwiesen werden, da allgemeinere Gesetzmäſsigkeiten in den Fluorescenzspectren bis jetzt nicht hervorgetreten sind. (Vielleicht wird die Erforschung der Ursachen dieser Erscheinungen wichtig für die von Crookes und de Boisbaudran ausgebildete Methode der Spectralanalyse; *A. E.*)

E. Demarçay[2]) ist es gelungen, bei verschiedenen Fractionirungen von *Didym-* und *Samarium-*Erden die charakteristischen *Spectrallinien* zu trennen. Das Samarium soll zwei einfache Körper enthalten, einen, dem die Banden 407 und 400, einen anderen, der mit S_1 bezeichnet wird und welchem die Banden 417 und 374 des von de Boisbaudran[3]) entdeckten Spectrums entsprechen. Im Spectrum des Didyms entdeckte Demarçay eine ziemlich schmale Bande, bei $\lambda = 434$ ungefähr, von der vermuthet wird, daſs sie einem neuen Element entspricht.

T. S. Humpidge[4]) bemerkte aus Anlaſs der Beobachtung von Crookes über das Spectrum von Erbium, welches bei Beleuchtung mit Tageslicht oder elektrischem Licht auftritt, daſs Er ebenfalls die *Spectra von Erbium und Didym* erhalten habe, wenn die festen Substanzen bestrahlt wurden.

W. N. Hartley[5]) constatirt dem gegenüber, daſs ähnliche Beobachtungen auch schon früher gemacht worden sind.

---

[1]) Compt. rend. **103**, 468, 629, 1064. — [2]) Compt. rend. **102**, 1551. — [3]) JB. f. 1885, 318; vergl. auch JB. f. 1879, 244. — [4]) Chem. News **53**, 154 (Corresp.). — [5]) Chem. News **53**, 179 (Corresp.).

Die Abhandlung von E. Mach und J. Arbes[1]) über *totale Reflexion und anomale Dispersion* ist auch in den Annalen der Physik erschienen[2]).

Die Abhandlung von Fr. Stenger[3]) „Zur Kenntnifs der *Fluorescenzerscheinungen*“ enthält eine kritische Erörterung der Untersuchungen, welche die Frage nach der Allgemeingültigkeit des Stokes'schen Gesetzes[4]) betreffen. Sowohl die Untersuchungsmethoden als auch die theoretischen Anschauungen der Beobachter werden besprochen.

H. Landolt[5]) findet, entgegen den Resultaten von A. Hesekiel[6]), der ein *optisches Drehungsvermögen des Picolins* nachgewiesen zu haben glaubte, das Picolin inactiv.

A. Ladenburg[7]) folgert in einer Mittheilung über das *specifische Drehungsvermögen der Piperidinbasen* aus der Constitution des *α-Propylpiperidins*, welches sich in zwei optisch active Isomere spalten liefs, dafs alle α-Alkylderivate des Piperidins in ähnlicher Weise spaltbar sein müssen. Diese Ansicht wurde an dem *α-Pipecolin* und an *α-Aethylpiperidin* bestätigt, welche sich mit Hülfe ihrer rechtsweinsauren Salze in optisch active Körper spalten liefsen. Die specifischen Drehungsvermögen sind für α-Pipecolin, $C_6H_{13}N$, $\alpha_D = 21,74^0$; für α-Aethylpiperidin, $C_7H_{15}N$, $\alpha_D = 6,75^0$. Aus α-Isopropylpiperidin und β-Pipecolin gelang es nicht, optisch active Isomere zu gewinnen.

L. Bell[8]) unterwarf die *optischen Eigenschaften der Aepfel- und Weinsäure* einer eingehenden Prüfung, um die Ursachen für die Umkehrung der Rotationsrichtung, welche bei beiden Substanzen in derselben Weise bei niedriger Temperatur oder grofser Concentration der Lösung eintritt, aufzufinden. Beide Säuren verhalten sich analog, die optische Activität nimmt mit der Temperatur und der Verdünnung zu; bei niedrigen Tempe-

---

[1]) JB. f. 1885, 304. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 346. — [3]) Ann. Phys. [2] 28, 201. — [4]) JB. f. 1880, 190 (Lubarsch), 191 (Lommel); f. 1883, 254 (Hagenbach); f. 1885, 333 ff. (Lommel, Wesendonck). — [5]) Ber. 1886, 157. — [6]) JB. f. 1885, 818. — [7]) Ber. 1886, 2584, 2975. — [8]) Ann. Chem. J. 7, 120 (1885); Chem. News 53, 294, 304; Monit. scientif. [3] 16, 1148.

raturen wird unter geeigneten Bedingungen die rechtsdrehende Weinsäure linksdrehend, die linksdrehende Aepfelsäure rechtsdrehend. Von beiden Säuren besteht eine *inactive* Modification, welche sich in zwei krystallographisch enantimorphe Formen mit gleichen optischen Eigenschaften im entgegengesetzten Sinne spalten läfst. Um die Umkehrung der Drehungsrichtung zu erklären, lassen sich vier Annahmen machen: 1) Configurationsänderung des Moleküls; 2) Hydratbildung oder Bildung einer chemischen Verbindung; 3) Auftreten von Krystalllagerungen; 4) Bildung *polymerer Moleküle*, deren Drehungsrichtung derjenigen der freien Moleküle entgegengesetzt ist. Die ersten drei Annahmen findet Bell mit den beobachteten Thatsachen nicht vereinbar. Dagegen soll die letzte Hypothese die Erscheinungen genügend erklären. Demzufolge würde sich in einer Lösung von *linksdrehender Aepfelsäure* mit abnehmender Temperatur eine wachsende Menge eines complicirteren rechtsdrehenden Polymers bilden, wodurch die Drehung erst vermindert und dann umgekehrt wird. Auch die unregelmäfsige Dispersion und die partielle Achromatisation, welche die Aenderung der Drehung begleiten, würden hierdurch erklärt, indem die Constanten der Dispersionsformel sich ändern und ihr Zeichen wechseln. — Aus der Erscheinung, dafs die Aenderungen der Rotation mit der Temperatur langsamer in verdünnten als in concentrirten Lösungen vor sich geht, ist zu schliefsen, dafs in verdünnten Lösungen die Polymeren leichter zerfallen.

W. H. Perkin[1]) folgert aus dem Umstande, dafs nach Seinen früheren Untersuchungen[2]) *das molekulare Drehungsvermögen* von O und H_2 addirt eine kleinere Zahl ergiebt, als das molekulare Drehvermögen des *Wassers*, nämlich 0,645 bis 0,769 statt 1, die Möglichkeit durch Untersuchung der molekularen Drehung zu entscheiden, ob bei Mischungen von chemischen *Körpern* mit Wasser *Hydrate* oder Verbindungen entstehen. Im letzteren Falle würde die Drehung einfach der

---

[1]) Chem. News 54, 203; Chem. Soc. J. 49, 777. — [2]) JB. f. 1884, 305; f. 1885, 341.

Summe der Drehungen der Verbindung und des Wassers (= 1) sein, im ersteren Falle wäre sie kleiner. Da vermuthet wurde, dafs einige *Fettsäuren* mit Wasser trihydrische Alkohole bilden, wurden diese der Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, dafs *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Propionsäure* sich mit dem Wasser mischen ohne Bildung neuer Verbindungen. Die Untersuchung der *Schwefelsäure* und ihrer Hydrate leitet Perkin zu dem Schlusse, dafs die Schwefelsäure sich mit nur einem Molekül Wasser verbindet, und zwar zu $(HO)_4 SO$. — Zum Schlufs macht Perkin einige Bemerkungen über die Bindung von *Krystallwasser*, die Er als eine physikalische betrachtet.

L. Sohncke[1]) theilt in einer Abhandlung über die *elektromagnetische Drehung natürlichen Lichts* eine Versuchsanordnung mit, welche gestattet, die Frage zu entscheiden, ob elektromagnetische Kräfte auf unpolarisirtes natürliches Licht in derselben Weise eine nachweisbare Wirkung ausüben, wie es bei polarisirtem Licht bekanntlich der Fall ist. Es soll versucht werden, die Grunderscheinungen, auf welchen der Versuch beruht, kurz zu charakterisiren. — Wenn von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgegangenes Licht durch zwei einander nahe parallele Spalten eines undurchsichtigen Schirmes geht, so besteht die hinter dem Schirm mit einer Lupe direct aufgefangene Interferenzerscheinung aus einer Reihe heller und dunkler Streifen. Die Mitte der Erscheinung wird von einem hellen Streifen gebildet, da die mit gleicher Phase in der Mitte zusammentreffenden Strahlen sich verstärken. Setzt man nun vor den einen Spalt eine rechtsdrehende Quarzplatte von solcher Dicke, dafs sie die Polarisationsebene geradlinig polarisirten gelben Lichts um 90° drehen würde, vor den anderen Spalt eine linksdrehende Platte gleicher Dicke, so findet nach einer von Abbe gemachten Beobachtung auch jetzt bei natürlichem Licht Interferenz statt; da die Weglängen gleich, die Phasen der in der Mitte des Gesichtsfeldes zusammentreffenden Strahlen aber entgegengesetzt sind, wird die Mitte der Erscheinung von einem

---

[1]) Ann. Phys. [2] 27, 203.

schwarzen Streifen eingenommen. — Bringt man einen Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, welcher die Polarisationsebene des mittleren Gelb um 45° nach rechts resp. links dreht, so vor die Spalten, dass die Grenzlinie der beiden Quarzhälften vor den Trennungsstreifen der Spalten steht, so verschwinden die Interferenzstreifen und machen einer fast gleichförmigen Helligkeit Platz. Wenn nun eine elektromagnetische Drehung des natürlichen Lichts in wahrnehmbarer Stärke stattfände, so mufste die Interferenzerscheinung wieder auftreten, wenn die beiden Strahlenbündel durch gleiche Körper gingen, die sich in einem magnetischen Felde befanden. Dieser Schlufs wurde vollkommen bestätigt, als in den Gang der Strahlenbündel zwei vollkommen gleiche parallelepipedische Glasstücke von reinem Bleisilicat (ohne Bor) eingeschaltet, mit Drahtspiralen von etwa 400 Windungen eines 2 mm dicken asphaltirten Kupferdrahtes umgeben und der Wirkung eines von einer Dynamomaschine gelieferten elektrischen Stromes von etwa 20 Ampères ausgesetzt wurden. Weitere Versuche zeigten, dafs die elektromagnetische Drehung der Schwingungsrichtung im natürlichen Lichtstrahl in demselben Sinne erfolgt, in welchem der Strom das Glasstück umfliefst.

Die Untersuchung von A. Kundt[1]) über die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen* ist auch in den Annalen der Physik veröffentlicht worden, ebenso in den Archives des sciences physiques et naturelles[2]).

Chauvin[3]) beobachtete eine *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene* im isländischen *Kalkspath* (welcher bisher als inactiv gegolten hat) bei verschiedenen Stellungen des Krystalles mit Hülfe eines Halbschatten-Polarimeters.

W. Stscheglajeff[4]) untersuchte, ob und in welcher Weise sich die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Eisenchloridlösungen* mit der Intensität eines Magnetfeldes ändere. Die Resultate, welche sonstige allgemeine

---

[1]) JB. f. 1885, 344. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 191; Arch. ph. nat. [3] 15, 64. — [3]) Compt. rend. 102, 972. — [4]) Ann. Phys. [2] 28, 168.

Gesetzmäfsigkeiten nicht erkennen lassen, beweisen, dafs das Verdet'sche Gesetz von der Proportionalität zwischen der Drehung und der Intensität des Feldes nicht gültig ist für das Eisenchlorid.

L. Backelandt[1]) beobachtete, dafs eine allmähliche *Oxydation* von concentrirten *Salzsäurelösungen* unter dem Einflufs des *Lichtes* vor sich geht, wenn die Flüssigkeit von der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen ist. Demnach wird empfohlen, die Lösungen im Dunkeln in ganz gefüllten Flaschen aufzubewahren. Auch gasförmige *Chlorwasserstoffsäure* scheidet bei Belichtung Chlor aus.

G. Dacomo[2]) theilte neue Versuche über die *Zersetzung des Jodoforms* unter der Einwirkung des *Lichtes* mit, welche Seine früher erhaltenen allgemeinen Resultate bestätigen[3]).

A. Denaro[4]) hat eine von Grimaldi behauptete *Zersetzung der Kieselsäure durch Einwirkung des Lichtes* nicht bestätigt gefunden.

H. W. Vogel[5]) erörterte in einem Vortrage die *photometrischen* Methoden zur Messung der *chemischen Wirkung des Sonnenlichtes*.

Derselbe[6]) veröffentlichte einige Bemerkungen über die Geschichte und die Zukunft der *Photographie in natürlichen Farben*.

W. de W. Abney[7]) giebt in einer Mittheilung über die Wirkung verschiedener Theile des *Spectrums auf die Silbersalze* die Beschreibung einer eigenthümlichen Vertheilung der Lichtwirkung bei der Photographie des Spectrums auf Platten, die mit einem Gemisch von 6 Proc. *Silberjodid* und 94 Proc. *Silberbromid* präparirt wurden[8]).

J. M. Eder[9]) theilte weitere Beobachtungen über die Wirkung verschiedener *Farbstoffe* auf das Verhalten des *Brom-*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] **11**, 194. — [2]) Gazz. chim. ital. **16**, 247. — [3]) JB. f. 1884, 348. — [4]) Gazz. chim. ital. **16**, 328. — [5]) Chem. Centr. 1886, 785 (Ausz.). — [6]) Ann. Phys. [2] **28**, 130. — [7]) Lond. R. Soc. Proc. **40**, 251. — [8]) Vgl. JB. f. 1881, 1336. — [9]) Wien. Akad. Ber. [2. Abth.] **92**, 1346; **93**, 4; Monatsh. Chem. **7**, 1, 331.

silbers und *Chlorsilbers* gegen das Sonnen*spectrum* und spectroskopische Messungen über den Zusammenhang der *Absorption und photographischen Sensibilisirung* mit. Die Richtung dieser Untersuchungen wurde früher besprochen [1]; bezüglich der Details mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

---

[1] JB. f. 1885, 349.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

W. Holtz[1]) besprach ausführlich die Anfertigung Breguet'scher *Spiralthermometer* für Vorlesungszwecke, besonders solcher, welche bei grofser Empfindlichkeit zugleich auf Temperaturschwankungen möglichst unmittelbar reagiren und die man daher zweckmäfsig verwenden kann, um die Erzeugung der Compressionswärme und die Gesetze der *strahlenden Wärme* nachzuweisen. Die auf gleichem Princip construirten *Hygrometer* sind feine Messingspiralen, welche äufserlich eine fest anhaftende Leimschicht besitzen. Sie sind höchst empfindlich gegen die Schwankungen der relativen Feuchtigkeit, wenn sie auch voraussichtlich bei extremen Feuchtigkeitsverhältnissen an Zuverlässigkeit verlieren.

Fr. C. G. Müller[2]) bedient sich für Vorlesungszwecke eines *Thermometers*, welches mit concentrirter, durch Zusatz von etwas Zucker schwarz gefärbter *Schwefelsäure* gefüllt ist. Die Schwefelsäure hat den Vorzug eines $3^1/_2$ mal gröfseren Ausdehnungscoefficienten gegenüber dem Quecksilber und gestattet die Ablesung auf weite Entfernungen. Die Theilung ist auf einem im Winkel von 120° geknickten Cartonstreifen angebracht und von 10 zu 10° aufgetragen, die Felder für die Dekaden unmittelbar

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 561; Ausz. aus Mittheil. des naturwiss. Vereins von Neuvorpommern und Rügen, 17, 63. — [2]) Ber. 1886, 2175.

über und unter 0°, 100°, 200° sind carminroth, die Felder bei 50° und 150° grün getuscht. — Derselbe beschreibt ferner ein *Vorlesungsgalvanometer*. Innerhalb des horizontal angeordneten Multiplicators balancirt ein starker zusammengesetzter Magnet auf einer Schneide, und steht mit einem vorn vor dem Multiplicator aufgestellten Aluminiumlineal in fester Verbindung. Dieser magnetische Wagebalken ist mit Schrauben zur Regulirung des Schwerpunkts versehen, und wird erst beim Gebrauch durch eine Arretirvorrichtung auf die Schneide gesetzt. Die Drehkraft des Stromes wird durch Wägung bestimmt, indem man durch Verschiebung von an beiden Enden befindlichen Reiterpaaren den magnetischen Wagebalken wieder in die Nulllage bringt. Die Reitergewichte werden mit Hülfe des Voltameters so abgeglichen, dafs sie direct chemische Einheiten an der Scala zeigen. — Zur Demonstration der *constanten galvanischen Ketten* benutzt Er folgenden Apparat. Auf dem Boden eines Glascylinders von etwa 8 cm Durchmesser und 16 cm Höhe befindet sich eine runde Kupferplatte, mit welcher der durch eine Glasröhre isolirte Poldraht verbunden ist. Die Zinkplatte ist an einem dicken gefirnifsten Kupferdraht befestigt, welcher mit einiger Reibung durch den Deckel geht. In den Cylinder kommt verdünnte Schwefelsäure. Werden nun die Polklemmen mit einem Galvanometer verbunden, so functionirt das Element als ein sogenanntes unconstantes, und eine weithin sichtbare Wasserstoffentwickelung geht von der Kupferplatte aus. Nun bestreut man die Kupferplatte mittelst einer Trichterröhre mit gepulvertem Kupferoxyd. Sofort hört die Wasserstoffentwickelung auf und der Strom wird fast doppelt so stark, bis nach und nach das schwarze Kupferoxyd wieder zu rothem Kupfer wird. Durch Höher- und Niedrigerstellen der Zinkplatte kann man die Stromstärke im umgekehrten Verhältnifs des Plattenabstandes verändern und dadurch das Ohm'sche Gesetz ersichtlich machen. An Stelle des Kupferoxyds kann auch eine Schicht concentrirter Kupferlösung auf die Platte gebracht und dadurch gleichfalls die Wasserstoffentwickelung beseitigt werden. Auch die Gesetze der Zink-Platinkette lassen sich in ähnlicher Weise ausgezeichnet demonstriren.

Lord Rayleigh[1]) beschrieb einen *Vorlesungsversuch über Induction.* Daſs ein in den Schlieſsungskreis einer Maschine mit alternirenden Strömen eingeschalteter Elektromagnet den Strom viel stärker schwächt, als dem Widerstand der Drahtwindungen entspricht, ist bekannt. Zum Beweis hierfür wird in den Schlieſsungskreis einer Wechselstrommaschine, welcher einige Glühlampen enthält, die eine Windungsreihe einer doppelt gewundenen Spirale eingeschaltet. Beim Einsenken von Eisendrähten in letztere vermindert sich das Licht der Lampen, noch viel mehr, wenn die zweite Drahtwindung in sich geschlossen wird, was übrigens auch schon ohne Drahteinlage geschieht.

A. Winkelmann[2]) benutzte zu einem *Vorlesungsversuch über Gasdiffusion* die von Ihm beobachtete Thatsache, daſs, wenn man in einen mit Gas erfüllten Raum eine Flüssigkeit treten läſst, die Dämpfe der letzteren nicht sofort den ganzen Raum oberhalb des Quecksilbers ausfüllen, sondern daſs dies nur allmählich entsprechend dem Fortschritt der Diffusion der Dämpfe in die darüber befindliche Luft erfolgt. Mittelst dieses Vorgangs läſst sich nun sehr gut der Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, z. B. in Luft und Wasserstoff, zeigen. Zu diesem Zwecke füllt man in zwei gleich lange Barometerröhren Luft, resp. Wasserstoff, so daſs die Quecksilberkuppen in beiden gleich hoch stehen. Läſst man zuerst in die Luft enthaltende Röhre, darauf in die Wasserstoffröhre Aether in überschüssiger Menge eintreten, so sinkt das Quecksilber in der letzteren schneller und schon nach wenigen Minuten zeigen beide Röhren eine erhebliche Druckdifferenz; ein Beweis, daſs der Aetherdampf in Wasserstoff beträchtlich schneller diffundirt als in Luft.

M. Rosenfeld[3]) hat den von Ihm[4]) beschriebenen *Apparat zur Elektrolyse der Salzsäure* dahin abgeändert, daſs das durch Condensation des zum Erhitzen des Apparates verwendeten Wasserdampfes entstehende Wasser nicht mehr mit der elektrolysirenden Flüssigkeit in Berührung kommen kann. In dem-

---

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 49; Ausz. aus Rep. Brit. Assoc. 1884, 632. — [2]) Ann. Phys. [2] 27, 479. — [3]) Ber. 1886, 1899. — [4]) JB. f. 1885, 2006.

selben Apparate läfst sich auch eine gesättigte *Kochsalzlösung*, die gleichfalls gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ergiebt, der Elektrolyse unterwerfen. — Um die *Sublimation des Schwefels* und *Darstellung von Schwefelblumen* zu zeigen, erhitzt Er denselben im Kohlensäurestrom.

E. H. Keiser [1]) bediente sich, um die *volumetrische Zusammensetzung des Stickoxyds und Stickoxyduls* zu zeigen, des Verhaltens dieser Gase gegen glühendes Kupfer, welches ihnen den Sauerstoff vollständig zu entziehen vermag. Der Apparat besteht aus einer Gasbürette zum Ablesen der Volumina, welche mittelst einer Verbindungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, mit einer mit Wasser gefüllten Kugelbürette in Verbindung steht. Ist das Volumen der Stickoxyde abgelesen, so wird das Kupfer bis zur Rothgluth erhitzt, und das abgemessene Volumen durch Hochheben des Reservoirs über das erhitzte Kupfer in die Kugelbürette getrieben. Durch Niederlassen des Reservoirs tritt das jetzt nur noch aus Stickstoff bestehende Gas wieder in die Meſsbürette zurück, dessen Volumen leicht abgelesen werden kann.

A. Valentini [2]) hat den von Ihm [3]) beschriebenen Vorlesungsapparat zur *Verbrennung von Ammoniak* durch Einschaltung eines mit Quecksilber abgeschlossenen Sicherheitsrohrs so modificirt, dafs sich die Stärke des Ammoniakstromes reguliren läfst, und dafs ein Zerbrechen des Apparates in Folge zu starken Druckes ausgeschlossen ist. Zur *Synthese des Ammoniaks* mittelst Elektricität verwendet Er eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche. Durch den mittleren Tubulus geht eine kurz unter dem Korkstopfen abgeschnittene, rechtwinkelig gebogene Röhre, während die durch die beiden anderen Tubuli gehenden rechtwinkelig gebogenen Röhren bis auf den Boden der Flasche reichen. Das mittlere kurze Glasrohr ist mittelst eines Korkstopfens mit einem weiteren am entgegengesetzten Ende verjüngten und abwärts gebogenen Glasrohr in Verbindung gebracht, welches eine Platin-

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 92; Chem. News 53, 269. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 399. — [3]) JB. f. 1884, 312.

spirale enthält, deren beide Enden durch den Korkverschlufs des weiteren Theils der Röhre hervorragen. Durch die beiden anderes bis auf den Boden der mit etwas Wasser gefüllten Flasche vorhandenen Röhren wird einerseits Wasserstoff und andererseits Stickoxyd eingeleitet und dann die Spirale durch einen galvanischen Strom zum Glühen gebracht. Aus dem offenen Theil den die Spirale enthaltenden Rohres treten alsbald die Ammoniakdämpfe aus. — Um mittelst eines Gemisches von *Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf* eine dauernde *Licht*quelle zu erhalten, bedient Er sich eines mit Fufs versehenen Cylinders, durch dessen Kork ein engerer, unten geschlossener, oben offener Cylinder bis auf das untere Drittel des ersteren hinabgeht. Die Oeffnung dieses zweiten Cylinders ist mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen versehen, durch welchen ein engeres, bis auf den Boden des Cylinders hinabreichendes, und ein weiteres, dicht unter dem Stopfen abgeschnittenes Glasrohr hindurchgeht. Man giefst nun in den inneren Cylinder 1 ccm Schwefelkohlenstoff und leitet durch die auf den Boden gehende Röhre Stickoxyd ein, während in den weiteren Cylinder etwas heifses Wasser gegossen wird. Aus der zweiten, oben mit einem Platinblech umwickelten Glasröhre entweicht dann das entzündliche Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickoxyd.

Allgemeines.

Ch. W. Duckworth[1]) führte an, dafs die Chinesen schon vor Priestley Kenntnifs von dem *Sauerstoff und der Zusammensetzung des Wassers* gehabt haben.

Nach W. A. Dixon[2]) ist der *Charakter einer Säure* bedingt durch das Vorhandensein von Oxyhydroxyl, OOH. Nur solche Verbindungen sind im Stande, mit den Alkalien neutral reagirende Salze zu geben. Die Phosphorsäure hat daher wahrscheinlich die

---

[1]) Chem. News 53, 250 (Corresp.). — [2]) Phil. Mag. [5] 21, 127.

Constitution $P(OH)_2OOH$, die phosphorige Säure $PH(OH)OOH$, die unterphosphorige Säure PH_2OOH; die Pyrophosphorsäure ist wahrscheinlich $P(OOH)_2$-$P(OH)OOH$. Die Schwefelsäure betrachtet Er als $S(OOH)_2$, die schweflige Säure $S(OH)OOH$, die unterschweflige Säure $SHOOH$. Die Salpetersäure, Metaphosphorsäure, Chlorsäure können entweder nach NO-OOH, PO-OOH, ClO-OOH oder nach NO_2-OH, PO_2-OH, ClO_2-OH zusammengesetzt sein. Für die Salpetersäure ist wegen des stark sauren Charakters die erstere, für die Chlorsäure die letztere Formel die wahrscheinlichere.

Nach K. Olszewski[1]) erstarrt der *flüssige Fluorwasserstoff* bei — 102,5° zu einer krystallinischen durchscheinenden Masse, welche bei weiterer Erniedrigung der Temperatur weifs und undurchsichtig wird. Der Schmelzpunkt liegt bei — 92,3°. Der gasförmige *Phosphorwasserstoff*, PH_3, verflüssigt sich erst bei einer Temperatur unter —85°, und beginnt bei — 133,5° zu erstarren, wobei er sich in eine weifse krystallinische, etwas durchscheinende Masse verwandelt, welche bei — 132,5° wieder zu schmelzen anfängt. — Der *Antimonwasserstoff*, welcher bekanntlich noch nicht rein erhalten worden ist, erstarrt beim Hindurchleiten durch eine in flüssiges Aethylen getauchte Glasröhre zu einer weifsen Schneemasse, welche bei der Siedetemperatur des Aethylens (— 102,5°) lange Zeit erhalten bleibt. Erhöht man jedoch die Temperatur durch Hinzugiefsen von Aether, so schmilzt derselbe allmählich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei erneuter Erniedrigung der Temperatur wieder zu einer durchsichtigen Eismasse erstarrt. Der Schmelzpunkt des festen Antimonwasserstoffs liegt bei — 91,5°. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt der flüssige Antimonwasserstoff allmählich eine dunklere Farbe an, und bald darauf bedecken sich die Wände mit einem schwarzen Metallspiegel und fast gleichzeitig wird auch der flüssige Theil schwarz und undurchsichtig. Die Temperatur der Zersetzung läfst sich nicht genau bestimmen, sie scheint zwischen — 65 und — 56° zu liegen. Jedenfalls erfolgt eine theilweise Zersetzung des Antimonwasser-

[1]) Monatsh. Chem. 7, 371.

stoffs schon bei einer sehr niederen Temperatur, und dieser Umstand erklärt auch, warum die bekannten Methoden zur Darstellung desselben stets eine Mischung von Wasserstoff und Antimonwasserstoff liefern. Wird die Temperatur des Aethylens durch Hinzugiefsen von Aether noch weiter gesteigert, so vergröfsert sich der Spiegel, indessen verbleibt der Antimonwasserstoff noch lange im flüssigen Zustande und beginnt erst dann sich zu verflüchtigen, wenn die Temperatur — 18° erreicht hat.

Metalloide.

H. Schwarz[1]) empfahl zur bequemen *Darstellung von Wasserstoff*, Zinkstaub mit gesiebtem und bei 100° getrocknetem Kalkhydrat zu mengen und in einer Verbrennungsröhre fortschreitend mäfsig zu erhitzen. Analog läfst sich durch Mengen des Zinkstaubs mit Calciumcarbonat (Kreide) und Erhitzen die nahezu theoretische Menge von *Kohlenoxyd* erhalten.

A. Bidet[2]) hat zur continuirlichen *Darstellung von Sauerstoff* mittelst Chlorkalk und Kobaltoxyd einen Apparat angegeben, dessen Details ohne Zeichnung nicht verständlich sind.

J. J. Thomson und R. Threlfall[3]) haben versucht, ob *Ozon* sich bildet, wenn Sauerstoff in ein starkes elektrisches Feld gebracht wird, das jedoch nicht stark genug ist, um Funken durch das Gas hindurchgehen zu lassen; allein Sie konnten unter diesen Umständen niemals das Auftreten von Ozon beobachten. Sie schliefsen daraus, dafs Ozon nur entsteht, wenn Funken durch den Sauerstoff hindurchgehen.

C. Wurster[4]) hat auf Grund vielfacher Beobachtungen über den Ozongehalt der Luft neue Ansichten über die *Activirung des Sauerstoffs der Atmosphäre* und ihren Zusammenhang mit den *elektrischen Erscheinungen* der Luft und mit der *Entstehung der Gewitter* ausgesprochen: danach findet

[1]) Ber. 1886, 1140. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 81. — [3]) Lond. Roy. Soc. Proc. 40, 340. — [4]) Ber. 1886, 3208.

eine Spaltung der Sauerstoffatome und eine Condensation derselben zu Ozon unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen statt. Bei klarem Himmel und Sonnenschein findet die Activirung auf der Erdoberfläche, auf der Ackerkrume überhaupt da statt, wo Licht, Oberfläche und Wasser zusammenwirken. Die Erdoberfläche wird deshalb bei heiterem Himmel durch den auf dem Erdboden gebildeten activen Sauerstoff negativ erscheinen, die Luftelektricität die positive sein. Bei bedecktem Himmel findet die Activirung nur in den obersten Schichten der Wolken statt. Gewitterwolken werden sich nur dann bilden können, wenn die Condensation des Wasserdampfes, die Bildung der Wolke, von den obersten Luftschichten her erfolgt, so dafs immer neue Nebelschichten mit den Sonnenstrahlen in Berührung kommen, und durch das gebildete Ozon die Wolke stark negativ elektrisch geladen wird. Die elektrischen Erscheinungen entstehen durch die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, die elektrische Ladung der Luft und der Wolken ist die Folge der in chemische Energie umgesetzten Lichtstrahlen; die Elektricität ist nicht die Ursache der Ozonbildung, sondern es erscheint bei der Zersetzung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff ein Theil der chemischen Energie des Ozons in Form von elektrischer Spannung.

J. W. Mallet[1]) beobachtete, dafs *Eis*, welches sich in einem kalten Winter aus einem mit Kohlensäure unter Druck gesättigten Wasser gebildet hatte, beim Aufthauen unter lebhaftem Geräusch in kleine haselnufsgrofse Stücke zersprang. Das Eis war weifs und durchsichtig, aber mit vielen kleinen glasartigen Streifen durchsetzt. Es enthielt eine Menge gleichmäfsig vertheilter kleiner Bläschen von Kohlensäure unter starkem Druck, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der Druck bei der niederen Temperatur genügte, um die Kohlensäure zu verflüssigen. In Folge der Expansion des Gases in dem warmen Raume trat das Zerspringen in die kleinen Stücke ein.

M. Traube[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Versuche über das *Wasserstoffhyperoxyd* aufs Neue eine Reihe von Thatsachen

---

[1]) Am. Chem. J. 7, 428. — [2]) Ber. 1886, 1111. — [3]) JB. f. 1885, 364 ff.; f. 1883, 265; f. 1882, 265.

zusammengestellt, welche ergeben, dafs die Sauerstoffatome den Wasserstoff lediglich zu Wasser oxydiren, und dafs ausschliefslich die Sauerstoffmoleküle es sind, welche die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bewirken. Er erklärt diese Thatsachen dadurch, dafs entsprechend der von Kekulé aufgestellten Hypothese das Wasserstoffhyperoxyd eine *Molekülverbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff* sei. Er nimmt an, das Sauerstoffmolekül besitze zwei Valenzen, welche ganz unabhängig von den beiden im Molekül gesättigten Valenzen der Sauerstoffatome, dem Molekül selbst eigen seien. Die Wasserstoffatome sind nur lose an das Sauerstoffmolekül gebunden, daher ihre energische Reductionskraft; andererseits ist aber auch der Zusammenhalt der beiden Sauerstoffatome in Folge der concurrirenden Anziehungskraft der Sauerstoffatome zu den Wasserstoffatomen gelockert; daher die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff. Dafs das Sauerstoffmolekül als solches im Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs Oxydationsmittel Mangan-, Bleihyperoxyd, Chlor etc., inactiven Sauerstoff in Freiheit setzen.

Aehnliche *Sauerstoffmolekülverbindungen* nimmt Derselbe [1]) auch bei denjenigen *Hyperoxyden* an, welche durch verdünnte Säuren in Wasserstoffhyperoxyd übergehen, wie die Hyperoxyde des Kaliums, Natriums, Baryums, Strontiums, Calciums, Zinks, Cadmiums, Kupfers, Didyms. Diese Hyperoxyde unterscheiden sich wesentlich von denen des Mangans, Blei's, Silbers, Kobalts, Nickels, Wismuths, Thalliums, welche sämmtlich am positiven Pol entstehen. Er schlägt für die ersteren den Namen *Holoxyde* (von ὅλος, ganz) vor, während der Name Hyperoxyde den letzteren, die atomistischen Sauerstoff enthalten, bleiben mag. Alle Holoxyde müssen naturgemäfs eine paare Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten. Zu den Holoxyden ist auch die Verbindung TiO_2F_2 [2]) zu rechnen. Das *Ozon* ist die Verbindung eines Atoms mit einem Molekül Sauerstoff. Zu den Holoxyden gehören ferner die Verbindungen von Alkoholen, ätherischen Oelen etc. mit Sauerstoff, das Acetylhyperoxyd, das Oxyhämaglobin u. a.

---

[1]) Ber. 1886, 1115. — [2]) JB. f. 1885, 548; f. 1883, 405 u. ff.

S. **Kappel** [1]) hat in Fortsetzung Seiner [2]) Versuche über die Bildung von *Wasserstoffhyperoxyd*, *Ozon* und *salpetriger Säure* beim Ueberleiten von Luft über Kupfer und Ammoniak noch andere Metalle, wie Magnesium, Aluminium und Zinn, in Berührung mit Ammoniak oder Alkalien der längeren Einwirkung eines gereinigten und getrockneten Luftstromes ausgesetzt und nachgewiesen, dafs beim Magnesium, in Berührung mit Kalihydrat sich salpetrige Säure, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gebildet hatte, dafs in Berührung des Magnesiums mit Ammoniak die Abscheidung von Magnesiumnitrit noch rascher stattfand. Merkwürdig ist ferner die Thatsache, dafs der angewandte Magnesiumdraht sich mit einer schwarzen Kruste überzog, welche wahrscheinlich aus *Magnesiumsuboxyd* bestand, und sein Auftreten einem reducirenden Agens, wie Wasserstoffhyperoxyd, verdankt. Während beim Magnesium erst in der Wärme die Reaction eintritt, findet bei Anwendung von Aluminium dieselbe schon in der Kälte statt. Bei Zinn ist die Einwirkung eine langsame und erst in gelinder Wärme vor sich gehende. Salpetrige Säure konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen konnte der directe Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds leicht erbracht werden. Er schliefst daraus, dafs Magnesium und Aluminium Nitrificationen bedingen, dafs Ozon im Statu nascendi den Luftstickstoff zu Salpetersäure und salpetriger Säure, sowie das Wasser theilweise in Wasserstoffhyperoxyd zu verwandeln vermag; dafs die meisten Metalle in Berührung mit den Hydrobasen und Luft Nitrit- und Nitratbildung verursachen können, und dafs unter geeigneten Umständen neben Salpetersäure und salpetriger Säure auch gleichzeitig Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gebildet werde.

A. **Gorgeu** [3]) hat die Wirkung der Luft, der Kieselsäure und des Thons auf die Haloidsalze der Alkalien näher untersucht und darauf ein neues Verfahren zur *Darstellung der Salzsäure, des Chlors und Jods gegründet.* Im trockenen Luftstrome zur Kirschrothgluth erhitzt, verlieren die alkalischen Chloride und

---

[1]) ...harm. [3] 24, 897. — [2]) JB. f. 1882, 222. — [3]) Compt. rend.

Bromide sehr wenig an Gewicht (während 30 Minuten $^{1}/_{1000}$). Etwa sechsmal gröfser ist der Gewichtsverlust beim Jodkalium, und noch stärker beim Jodnatrium. Bei Gegenwart von feuchter Luft beträgt der Verlust bei den Chloriden und Bromiden $^{3}/_{1000}$ bis $^{6}/_{1000}$, bei Jodkalium $^{15}/_{1000}$ bis $^{20}/_{1000}$ und bei Jodnatrium $^{30}/_{1000}$ bis $^{70}/_{1000}$. Calcinirte Kieselsäure, Sand, wirkt kaum auf die geschmolzenen Chloride bei Rothgluth ein, sehr schwierig im Wasserdampf. Die Wirkung des gebrannten Thons ist viel stärker. Die wasserhaltige Kieselsäure wirkt bei Gegenwart von Wasserdampf besser als die wasserfreie, aber immer noch sehr langsam. Der wasserhaltige Thon zersetzt dagegen einen grofsen Theil des Chlorids. Die Bromide, besonders das Bromnatrium, sind etwas empfindlicher gegen die Einwirkung der Kieselsäure und des Thons. Die Jodüre, und namentlich das Jodnatrium, erleiden eine noch viel raschere Zersetzung. Er ist der Ansicht, dafs diese Zersetzung bei den Eruptionen der *Vulcane* eine Rolle spielt, und dafs der Alkaligehalt der *Laven* auf eine derartige Wirkung des Thons auf die Chloralkalimetalle zurückzuführen ist. Auch die Abwesenheit der Jodalkalien und des Chlormagnesiums in solchen Steinsalzablagerungen, welche in Folge vulcanischer Eruptionen entstanden sind, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dafs in einem Gemenge solcher Halogenüre die Jodverbindung und das Chlormagnesium zuerst die oben erwähnte Zersetzung erfahren. Er hat ferner versucht, dieses Verhalten des Thons dem Kochsalz gegenüber zu einer Methode der *Darstellung der Salzsäure und des Chlors* im Grofsen zu gestalten. Es ergiebt sich aus Seinen Versuchen, dafs man zur Bereitung von Salzsäure den Thon sorgfältig mit derjenigen Menge Kochsalz zu mischen hat, welche durch ihn zersetzt werden kann, und welche bei einem Thonerdegehalt von 33 Proc. (auf wasserfreien Thon berechnet), 22 Proc. des Thons, abzüglich seines Wassergehaltes, beträgt. Man erhitzt hierauf zur Kirschrothgluth und leitet während $^{3}/_{4}$ Stunden einen Strom von Wasserdampf hindurch. Nach dieser Zeit findet man 97 Proc. der theoretischen Menge der Salzsäure abgeschieden. Ungeachtet der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Reaction vollzieht, betragen die Gestehungskosten doch

mehr, als die des gewöhnlichen Verfahrens. Um *Chlor* darzustellen, mufs der Thon vorher soweit calcinirt werden, dafs noch 1 Proc. Wasser zurückbleibt. Das Erhitzen des Gemenges mufs zwei Stunden dauern und bis zur hellen Kirschrothgluth gesteigert werden. Bei Anwendung von 31 Thln. Chlornatrium und 79 Thln. Thon mit einem Thonerdegehalt von 33 Proc. erhält man etwa 25 bis 30 Thle. Chlor statt 61 Thle. welche in dem Kochsalz enthalten sind. Die eisernen oder thönernen Apparate müssen vorher mit einem passenden Ueberzug versehen sein. Es ist jedoch wenig wahrscheinlich, dafs dieses neue Verfahren eine industrielle Bedeutung gewinnt. Die *Darstellung des Jods* mittelst Kaolin ist sehr leicht. Sie erfordert nur dunkle Rothgluth und kann in einem gewöhnlichen Luftstrome bewirkt werden.

L. Boltzmann [1]) giebt eine allgemeinere und einfachere Behandlung der von Pebal [2]) bei Seiner Untersuchung des *Euchlorins* verwendeten unbestimmten Gleichungen, worauf hier verwiesen wird.

J. D. van der Plaats [3]) hat nach dem Verfahren von Stas durch Destillation von Brom über Bromkalium und dichtem Zinkoxyd *reines Brom* dargestellt, und damit einige physikalische Eigenschaften desselben festgestellt. Den Siedepunkt fand Er bei 63,05° bei 760 mm, den Schmelzpunkt bei — 7,3°. Das erstarrte Brom besitzt eine graue graphitähnliche, das flüssige Brom bei 0° eine fast schwarze Farbe. Das specifische Gewicht bei 0° ist 3,1875 (Wasser von 4° = 1). Die aus diesem Brom dargestellte Bromwasserstoffsäure war vollkommen farblos, färbte sich auch im directen Licht nicht und gab keine reciproke Fällung nach der Behandlung mit einem gleichen Mol.-Gewicht Silbernitrat.

Berthelot [4]) hat Seine [5]) Untersuchungen über die Verbindung des *Broms mit Chlorwasserstoff* und concentrirten Lösungen der Chloride zu Perbromiden ausführlicher veröffentlicht.

---

[1]) Ann. Chem. 232, 121. — [2]) JB. f. 1875, 166. — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 34. — [4]) Compt. rend. 100, 761; Ann. chim. phys. [6] 7, 410. — [5]) JB. f. 1885, 203.

H. Basset und E. Fielding[1]) haben die Reaction des *Unterchlorigsäureanhydrids*, das Sie entweder gasförmig oder in einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff anwandten, auf *Jodtrichlorid* näher untersucht und constatirt, dafs dieselbe in einer durch die Gleichung $2\,JCl_3 + 5\,Cl_2O = J_2O_5 + 8\,Cl_2$ ausgedrückten Weise verläuft.

C. W. Blomstrand[2]) hat eine ausführliche theoretische Abhandlung über die *Sauerstoffsäuren des Jods* veröffentlicht, worin Er die Siebenatomigkeit des Jods und die Annahme eines fünfatomigen Radicals JO in der Ueberjodsäure vertritt.

R. Wagner[3]) machte über die Verbindungen von Schwermetallfluoriden mit den Fluoriden des Ammoniums, Kaliums und Natriums Mittheilung. Die *Doppelsalze des Zinnfluorürs* erhielt Er dadurch, dafs er Zinnoxydulhydrat im frisch gefällten Zustande in saure Ammonium-, Kalium- oder Natriumfluoridlösung eintrug. Es bildeten sich so die schön krystallisirenden Salze: das *Ammoniumsalz*, $SnF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, das *Kaliumsalz*, $3SnF_2 . 2KF . H_2O$, und das *Natriumsalz*, $3SnF_2 . 2NaF$. Von den *Doppelverbindungen* des *Chromsesquifluorids* vermochte Er die Salze $Cr_2F_6 . 6NH_4F$; $Cr_2F_6 . 4KF . H_2O$; $Cr_2F_6 . 4NaF . H_2O$ durch Mischen der Lösungen von Chromsesquifluorid und der entsprechenden Alkalifluoride darzustellen. Ein zweites *Ammoniumsalz*, $Cr_2F_6 . 4NH_4F$; $2H_2O$, in smaragdgrünen Octaëdern bildete sich beim Einleiten von Ammoniak in eine wässerige Chromfluoridlösung, Ausschütteln mit absolutem Alkohol und Lösen der ausgeschüttelten Masse in wässeriger Flufssäure. Das *Kalium-* und *Natriumsalz des Zinkfluorids*, durch Mischen der entsprechenden Lösungen erhalten, haben die Zusammensetzung $ZnF_2 . KF$ und $ZnF_2 . NaF$. Ein *Ammoniumsalz* läfst sich nur durch Eintragen von Zinkhydroxyd in eine Lösung von Fluorammonium in Ammoniak bis zur Sättigung in wasserhellen, eigenthümlich gestreiften Krystallen, $ZnF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, erhalten. — Das schon von Marignac[4]) erwähnte *Eisenammoniumfluorid*, $Fe_2F_6 . 6NH_4F$, erhielt Er durch unvollständiges Neutralisiren einer flufssauren

---

[1]) Chem. News 54, 205. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 433. — [3]) Ber. 1886, 896. — [4]) JB. f. 1860, 99.

Lösung von Eisenfluorür (?) mit Ammoniak und Eindampfen. Das *Kalium-* und *Natriumdoppelsalz des Eisenfluorids*, $Fe_2F_6 . 6KF$ und $Fe_2F_6 . 6NaF$, wurden durch Mischen der Lösungen von Eisenfluorid mit Kalium- resp. Natriumfluorid als weifse Salze gewonnen. Ein *Doppelsalz des Eisenfluorürs mit Fluorammonium* erhielt Er in zwei Verbindungsverhältnissen, als grünes Salz von octaëdrischem Habitus, $FeF_2 . NH_4F . 2H_2O$, und als braungefärbtes der Formel $FeF_2 . 2NH_4F$. Beide entstehen beim Einleiten von Ammoniak in eine Eisenfluorürlösung. Das grüne Salz bildet sich zuerst, und verwandelt sich durch längeres Einleiten in das braune. Das *Kaliumsalz*, $FeF_2 . KF . 2H_2O$, entsteht als schön fleischfarbene Verbindung durch Mischen von Kaliumfluorid mit Eisenvitriol. Ein *Eisennatriumdoppelsalz* scheint nicht zu bestehen. Verbindungen des *Kobaltfluorürs* und *Nickelfluorürs* mit den Alkalifluoriden werden durch Mischen der entsprechenden Lösungen als rosagefärbte *Kobaltdoppelsalze*, $CoF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$; $CoF_2 . KF . H_2O$; $CoF_2 . NaF . H_2O$, und schwefelgelb resp. blafsgrün gefärbte *Nickeldoppelsalze*, $NiF_2 . KF . H_2O$; $NiF_2 . NaF . H_2O$ und $NiF_2 . 2NH_4F . 2H_2O$, erhalten.

P. Spica [1]) erhielt durch Versetzen von *Calciumpolysulfuret* mit Salzsäure einen weifslichen Niederschlag, der sich in Aether zu lösen schien. Dabei setzten sich flache Prismen ab, welche an der Luft opak wurden und aus zahlreichen aneinander geschlossenen Pyramiden zusammengesetzt erschienen. Dieselben haben den Schmelzpunkt 119°, sind löslich in Schwefelkohlenstoff und bestehen nach den Resultaten von Maquenne [2]) trotz der prismatischen Form aus *rhombischem Schwefel.*

D. Gernez [3]) hat Seine [4]) Untersuchungen über die Phänomene der *krystallinischen Ueberschmelzung des Schwefels* und über die Umwandlungsgeschwindigkeit des prismatischen Schwefels in octaëdrischen ausführlicher mitgetheilt.

A. G. Bloxam [5]) machte auf die *Löslichkeit des Schwefels in Alkohol* aufmerksam, was bei der Anwendung von Kautschukstopfen zu berücksichtigen ist.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 409. — [2]) JB. f. 1884, 336. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 7, 233. — [4]) JB. f. 1885, 382. — [5]) Chem. News 53, 181.

G. Sisson[1]) empfahl das von Divers[2]) vorgeschlagene *Magnesiumsulfhydrat*, das man zweckmäfsig durch doppelte Umsetzung von Calciumsulfhydrat und Magnesiumsulfat oder -chlorid erhält, zur *Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff* [2]).

W. Spring und E. Bourgeois[3]) haben nachgewiesen, dafs die *Bildung der Schwefelsäure bei der Darstellung der Dithionsäure* aus schwefliger Säure und *Manganhyperoxyd* abhängig ist von der feinen Zertheilung des angewandten Manganhyperoxyds und von der Temperatur. Während bei Anwendung von gesiebtem Braunstein die entstandene Schwefelsäure nur 60,9 Proc. der gebildeten Dithionsäure betrug, stieg sie bei sehr fein gepulvertem Pyrolusit auf 80,0 Proc. und bei Manganhyperoxyd, welches durch Oxydation des Manganhydroxyduls mittelst Chlor erhalten wurde, auf 120 Proc. Bei feuchtem, sehr fein vertheiltem, durch Reduction von Kaliumpermanganat erhaltenen Manganhyperoxyd wurden sogar gegen 900 Proc. Schwefelsäure erhalten. Bei niederer Temperatur wird weniger Schwefelsäure gebildet als bei höherer. Zwischen 0 und 8° betrug die Schwefelsäure nur 42,9 Proc. von der Menge der Dithionsäure, bei 20 bis 23° stieg die Schwefelsäure auf 61,0 Proc. und bei 86 bis 88° betrug sie 322,6 Proc. Die Bildung der Schwefelsäure wird ferner verringert, wenn man eine Lösung von schwefliger Säure, bezw. Natriumdisulfit verwendet. Sie erklären diese Thatsachen durch die Annahme, dafs die Wirkung des Manganhyperoxyds auf das Schwefligsäurehydrat eine andere ist, als auf das Schwefligsäureanhydrid. Im ersteren Falle geht die Reaction nach der Gleichung $2H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2H_2O$, im letzteren Falle dagegen nach $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ von statten. Alle Umstände, welche die Bildung des Hydrats der schwefligen Säure beeinträchtigen, tragen zur Vermehrung der Schwefelsäure bei.

Nach Th. Salzer[4]) kann die *Zersetzung der Natriumthiosulfatlösung durch Säuren* mehr oder weniger vollständig verhindert werden, wenn man eine sehr geringe Menge arsenigsauren Kalis (auf

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 210. — [2]) JB. f. 1884, 338. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 46, 151. — [4]) Ber. 1886, 1696.

400 Mol. $Na_2S_2O_3$ 1 Mol. As_2O_3) und dann Salzsäure im Ueberschufs hinzufügt. Die Flüssigkeit wird dann nur noch schwach getrübt, riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich wie eine Auflösung von Pentathionsäure, welche etwas schweflige Säure enthält. Diese neue Bildung der *Pentathionsäure*, welche nach der Gleichung $5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O$ vor sich geht, dürfte ein Material liefern, das zur Entscheidung der Frage, ob die Pentathionsäure als eigene Oxydationsstufe [1]) zu betrachten sei, geeigneter ist, als das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure gewonnene.

W. Spring und A. Lecrenier [2]) haben versucht, durch Einwirkung von *schwefligsaurem Kali auf die Halogenverbindungen des Schwefels* die Constitution der letzteren, bezw. die Menge der nicht in chemische Verbindung getretenen Elemente zu bestimmen. Sind S_2Cl_2 oder SCl_2 wirkliche chemische Verbindungen, so mufs die Einwirkung entsprechend den Gleichungen $SCl_2 + 2K_2SO_3 = 2KCl + K_2S_3O_6$ und $S_2Cl_2 + 2K_2SO_3 = 2KCl + K_2S_4O_6$ unter Bildung von Tri- und Tetrathionat erfolgen. Ist dagegen das Chlor nicht verbunden, so wird die Reaction nach der Gleichung $S + Cl_2 + 3K_2SO_3 = K_2SO_4 + 2KCl + K_2S_2O_3 + SO_2$ vor sich gehen, d. h. es werden ebenso viele Moleküle Kaliumsulfat gebildet, als freie Chlormoleküle vorhanden sind. Ganz analog werden sich auch die Brom- und Jodverbindungen des Schwefels verhalten. Untersucht wurden die Verbindungen S_2Cl_2, S_3Cl_4, SCl_2; S_2Br_2, S_3Br_4, SBr_2; S_2J_2, S_3J_4, SJ_2. Es zeigte sich, dafs in allen Fällen Kaliumsulfat gebildet wurde, und dafs sich somit keine dieser Substanzen als eine vollkommene chemische Verbindung betrachten läfst. Selbst das *Schwefelchlorür*, S_2Cl_2, welches einen constanten Siedepunkt besitzt, enthält eine beträchtliche Menge seiner Bestandtheile im freien Zustande. Aus der Menge der Schwefelsäure berechnet

---

[1]) JB. f. 1881, 163; f. 1882, 231. Vergl. auch Lewes, JB. f. 1881, 168; f. 1882, 231; Curtius, JB. f. 1881, 169; Smith u. Takamatsu, JB. f. 1880, 259; f. 1881, 163; f. 1882, 231; Shaw, JB. f. 1883, 290. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 867.

sich für die untersuchten Verbindungen folgender Procentgehalt ihrer noch im freien Zustande befindlichen Elemente:

S_2Cl_2	enthält noch 6,82;	S_3Cl_4 — 8,45;	SCl_2 — 9,45	Proc.
S_2Br_2	„ „ 27,11;	S_3Br_4 — 29,06;	SBr_2 — 38,40	„
S_2J_2	„ „ 90,12;	S_3J_4 — 88,89;	SJ_2 — 89,97	„

Aus dieser Tabelle ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen: 1) Für die Chlorüre und Bromüre des Schwefels ist die Menge freien Chlors oder Broms um so gröfser, je mehr sich die Zusammensetzung der Substanz von S_2Cl_2 oder S_2Br_2 entfernt. Der Grund liegt in einer wirklichen *Dissociation* dieser Verbindungen. Für die Jodderivate läfst sich ein derartiger Unterschied nicht constatiren. Aus dem Verhältnifs der in den Körpern S_2Cl_2, S_2Br_2, S_2J_2 in Verbindung getretenen Elemente 93,18 : 72,89 : 9,88 = 9,43 : 7,37 : 1 läfst sich vielleicht folgern, dafs die Affinität des *Chlors* zum *Schwefel* 9,43 mal gröfser ist als die des Jods, und die des *Broms* 7,37 mal gröfser als die des *Jods*. Bringt man die hier erwähnten Thatsachen mit anderen bekannten in Beziehung, welche nachweisen, dafs die Zersetzung des Schwefeljodürs vollständig stattfindet, wenn in Folge der Verdampfung die Tension des Jods sich continuirlich vermindert, so gelangt man nothwendig zu dem Schlufs, dafs die untersuchten Halogenverbindungen des Schwefels auf keine Weise den Legirungen an die Seite gestellt werden können, sondern sie lassen sich eher vergleichen mit den Hydraten des Chlors oder der Ammoniakverbindung des Chlorsilbers etc.

E. Divers[1]) bemerkte bezüglich der Constitution des *Schwefeltrioxyds*, welches Er als Sulfurylsulfat aufgefafst hatte, dafs diese Annahme durch eine von Odling und Abel mittelst Sulfurylbromid und Silbersulfat [$SO_2Br_2 + Ag_2SO_4 = (SO_2)SO_4 + 2\,AgBr$] ausgeführte Synthese desselben eine weitere Stütze erhält. Durch die Bezeichnung Sulfurylsulfat soll übrigens kein Unterschied zwischen den beiden Schwefelatomen aufgestellt werden, indem die Constitution durch die Formel $SO_2 = O_2 = SO_2$ wiedergegeben werden mufs.

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 584.

E. Aston und Sp. U. Pickering[1]) haben die früher von Vohl[2]) dargestellten *mehrfachen Doppelsalze der Schwefelsäure* untersucht, kamen aber zu einem ganz anderen Resultat. Die Zusammensetzung der erhaltenen Salze entsprach niemals den theoretischen Zahlen, so dafs keines derselben als eine wohl definirte Verbindung angesprochen werden kann. Die zur Darstellung dieser mehrfachen Doppelsalze angewandten Methoden bestanden erstens im Vermischen der kalt gesättigten Lösungen der constituirenden Salze, und Untersuchung der beim einfachen Stehen ohne Verdunstung abgeschiedenen Krystalle, zweitens im Abkühlen der heifs gesättigten Lösungen und drittens im freiwilligen Verdunsten der Lösungen. Untersucht wurden die Salze: *Kalium-Kupfer-Magnesiumsulfat*; *Kalium-Kupfer-Kobaltsulfat*; *Kalium-Kobalt-Magnesiumsulfat*, welchen nach Vohl[2]) die allgemeine Formel $\overset{II}{R}SO_4 . \overset{II}{R}SO_4 . 2K_2SO_4 . 12H_2O$ zukommen soll. Das Resultat war, dafs mehrfache Doppelsalze von dieser Zusammensetzung gar nicht existiren, sondern dafs das Verhältnifs der einzelnen Salze stets ein wechselndes ist. Sie constatirten ferner noch, dafs auch Doppelsalze zwischen Kupfer- und Magnesiumsulfat schwierig in constanten Verhältnissen zu erhalten sind, und dafs die Zusammensetzung nach der Menge des angewandten Sulfats wechselt. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit einer von Thomson[3]) am *Kalium-Kobalt-Nickelsulfat* ausgeführten Untersuchung, aus welcher gleichfalls hervorgeht, dafs bei der successiven Krystallisation sich Salze von verschiedener Zusammensetzung absetzen, und dafs keines derselben auch nur annähernd mit der von Vohl gegebenen Formel übereinstimmt.

Athanasesco[4]) hat durch Erhitzen der neutralen Sulfate mit viel Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur *krystallisirte basische Sulfate* dargestellt. Erhitzt man 3 Thle. Cadmium- oder Zinksulfat mit 100 Thln. Wasser auf 200 bis 250°, so erhält man Salze von der Formel $SO_4(CdOH)_2$ und $SO_4(ZnOH)_2$ in kleinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln,

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 123. — [2]) JB. f. 1855, 310; f. 1856, 293. — [3]) Brit. Assoc. Rep. 1877, 209. — [4]) Compt. rend. **103**, 271.

welche nach ihren optischen Eigenschaften beim *Zinksalz* dem rhombischen, beim *Cadmiumsalz* dem monoklinen oder triklinen System angehören. Erhitzt man eine 25procentige Zinksulfatlösung, welcher man etwas Zinkoxyd zugesetzt hat, nur auf 160°, so erhält man ein *vierbasisches Salz*, $SO_3 . 4ZnO . 7H_2O$, in schönen hexagonalen Blättchen. Beim Erhitzen einer 3procentigen *Aluminiumsulfat*lösung auf 250°, und einer 25procentigen *Ferrisulfat*lösung auf 150° erhielt Er die *basischen Salze* $4SO_3 . 3Al_2O_3 . 9H_2O$ und $4SO_3 . 3Fe_2O_3 . 9H_2O$ in kleinen durchsichtigen Rhomboedern. Beim Erhitzen einer 3- bis 4procentigen Ferrisulfatlösung erhielt Er das *basische Ferrisulfat* $SO_3 . 10Fe_2O_3 . H_2O$ in Form eines dunkelbraunen krystallinischen Pulvers. Zwei *basische Uranylsulfate*, $SO_3 . 3U_2O_3 . 2H_2O$ und $SO_3 . 4U_2O_3 . 7H_2O$, erhält man beim Erhitzen einer 3- bezw. 15procentigen Uranylsulfatlösung. Das erstere ist ein citrongelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, das letztere bildet schmutziggelbe, verfilzte Krystallkrusten, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Für die Darstellung *basischer Sulfate des Nickels, Kobalts, Quecksilbers* und *Wismuths* mufste das Verfahren etwas modificirt werden. Beim Nickel- und Kobaltsalz läfst man das neutrale Sulfat mit $^1/_5$ Carbonat des gleichen Metalls oder mit Baryumcarbonat sechs bis acht Stunden lang kochen, filtrirt und erhitzt das Filtrat in zugeschmolzenen Röhren, gegen 230 bis 240° beim Nickel, gegen 200° beim Kobalt. Man erhält so das *basische Nickelsulfat*, $5SO_3 . 6NiO . 4H_2O$, als hellgrünes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das *basische Kobaltsulfat*, $SO_3 . 6CoO . 10H_2O$, als undeutlich krystallinisches, blaugrünes Pulver. Zur Darstellung von *basischem Quecksilber-* und *Wismuthsulfat* erhitzt man eine Lösung von reinem Natriumsulfat mit dem entsprechenden Metallnitrat, wodurch man ein in kleinen, durchsichtigen, gelben Rhomboedern krystallisirendes *basisches Quecksilbersulfat*, $SO_3 . 4HgO$, und ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes weifses Pulver des *basischen Wismuthsulfats*, $2SO_3 . 3Bi_2O_3 . 3H_2O$, erhält.

R. Weber[1]) hat im Anschlufs an frühere[2]) Untersuchungen die Verbindungen von *seleniger und arseniger Säure mit Schwefel-*

[1]) Ber. 1886, 3185. — [2]) JB. f. 1864, 157; f. 1871, 220.

säureanhydrid näher untersucht. Trockene selenige Säure verbindet sich leicht mit Schwefelsäureanhydrid, wenn die beiden Körper in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einander erwärmt werden. Der Ueberschufs des Anhydrids läfst sich durch gelindes, vorsichtiges Erwärmen leicht abdestilliren. Die erhaltene Verbindung $SeO_2 . SO_3$ ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle. Durch Erhitzen auf 100° wird sie zersetzt, ebenso durch Wasser unter heftiger Reaction. Auf ähnliche Weise lassen sich auch zwei Verbindungen des *Schwefelsäureanhydrids mit arseniger Säure* erhalten. Erhitzt man nur auf 60°, so entsteht eine Verbindung $As_2O_3 . 6SO_3$, die beim Erhitzen auf 100° in die Verbindung $As_2O_3 . 3SO_3$ übergeht. — Das reine *Schwefelsäureanhydrid*, das Er früher [1]) durch wiederholte sorgfältige Destillationen im Schenkelrohr dargestellt hatte, läfst sich einfacher durch Destillation des Anhydrids über Phosphorsäureanhydrid in einem geeigneten Apparat erhalten. Man erhält so das reine, bei 15° erstarrende Anhydrid, das keine Neigung zeigt, sich in feste, weifse, unschmelzbare Massen zu verwandeln, sondern wieder zu einer vollkommen wasserklaren Flüssigkeit aufthaut. Bei diesen Versuchen gelang es Ihm auch, eine gut krystallisirende Verbindung des *Schwefelsäureanhydrids mit Phosphorsäureanhydrid*, $P_2O_5 . 3SO_3$, zu erhalten.

E. Divers [2]) wies bezüglich der von Schulze [3]) über die Ausfällung des *Selens* durch schweflige Säure gemachten Beobachtungen auf Seine [4]) denselben Gegenstand behandelnde Arbeit über Trennung von Selen und Tellur hin.

Ch. Fabre [5]) hat durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf concentrirte Lösungen der Alkalien *krystallisirte Selenide des Kaliums und Natriums* dargestellt. Es ist hierbei nur nöthig, allen Sauerstoff auszuschliefsen, was man am einfachsten dadurch erreicht, dafs man alle Manipulationen bei Gegenwart von überschüssigem Stickstoff ausführt. *Natriumselenid*, $Na_2Se . 16H_2O$. Man läfst einen raschen Strom durch eine Lösung von 1 Thl.

---

[1]) JB. f. 1876, 174. — [2]) Ber. 1886, 1369. — [3]) JB. f. 1885, 398. — [4]) JB. f. 1885, 402. — [5]) Compt. rend. 102, 613.

Natronhydrat in 4 Thln. Wasser hindurchtreten. Wenn sämmtliche Apparate vorher mit reinem Stickstoff erfüllt waren, so bleibt die Flüssigkeit farblos und füllt sich bald mit langen Krystallnadeln an. Dieselben schmelzen bei 40° in ihrem Krystallwasser. An der Luft verwandeln sie sich in Natriumcarbonat, reducirtes Selen und selenigsaures Natrium. Wendet man eine concentrirtere Natronlösung (3 Thle. NaOH auf 1 Thl. Wasser) an, so erhält man farblose Krystalle von der Formel $Na_2Se.9H_2O$. Fügt man der Lösung eines der vorhergehenden Salze noch einen Ueberschufs von festem Natronhydrat hinzu, so erhält man feine weifse Nadeln, welche nur noch 4,5 Mol. Wasser enthalten. Das wasserfreie *Natriumselenid* erhält man durch Erhitzen des Salzes mit 4,5 H_2O im Stickstoffstrome auf 400°. Der erhaltene Körper ist geschmolzen röthlichbraun, in der Kälte bildet er eine weifse, ausnehmend harte, anscheinend krystallinische, zerfliefsliche Masse, welche stets Silicate und Aluminate einschliefst. Vom *Kaliumselenid* konnte Er drei verschiedene Hydrate erhalten. $K_2Se.19H_2O$ entsteht in farblosen, sehr veränderlichen Krystallen bei Anwendung einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat auf 5 Thle. Wasser. $K_2Se.14H_2O$, lange biegsame Nadeln, bildet sich in concentrirterer Kalilösung (3 Thle. KOH auf 1 Thl. Wasser). Läfst man in eine sehr concentrirte Kalilösung Selenwasserstoff eintreten, so rufen die ersten Gasblasen einen Niederschlag hervor, welcher sich löst, die Flüssigkeit erhitzt sich, und beim Erkalten scheiden sich aus feinen Nadeln bestehende Krystalle ab, welche sehr veränderlich an der Luft sind; ihre Zusammensetzung ist $K_2Se.9H_2O$. Die Darstellung des wasserfreien Kaliumselenids ist sehr schwierig, und es ist unmöglich, die Beimengung von Alkalisilicaten und Aluminaten zu vermeiden.

Derselbe[1]) hat auch die *Selenide der Erdalkalimetalle* durch Einwirkung von Wasserstoff auf die entsprechenden Seleniate bei Dunkelrothgluth dargestellt. Wendet man nicht zu viel Substanz an und vermeidet man eine zu hohe Temperatur, so erhält man weifse Verbindungen, welche sehr veränderlich an der Luft sind

---

[1]) Compt. rend. 102, 1469.

und sich sofort roth färben. Sie sind wenig löslich in Wasser und zeigen nach der Belichtung keine Phosphorescenzerscheinungen, wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Die *Bildungswärme* dieser Selenide aus den Elementen berechnet sich für:

$$\begin{aligned} Ca, Se &= CaSe + 39{,}0 \text{ cal.} \\ Sr, Se &= SrSe + 43{,}38 \text{ „} \\ Ba, Se &= BaSe + (Z - 54{,}35) \text{ „} \end{aligned}$$

wenn Z die Bildungswärme des Chlorbaryums aus den Elementen bedeutet. Die Bildungswärme aus den wasserfreien Oxyden und gasförmiger Selenwasserstoffsäure berechnet sich:

$$\begin{aligned} CaO + H_2Se &= CaSe + H_2O \text{ (gasförmig)} + 4{,}88 \text{ cal.} \\ SrO + H_2Se &= SrSe + H_2O \quad \text{„} \quad + 10{,}29 \text{ „} \\ BaO + H_2Se &= BaSe + H_2O \quad \text{„} \quad + 10{,}13 \text{ „} \end{aligned}$$

Diese Zahlen weichen wenig ab von den Bildungswärmen der entsprechenden Sulfide.

Berthelot und André[1]) haben über die *Verdrängung des Ammoniaks durch andere Basen* ausführlichere Untersuchungen angestellt und constatirt, dafs aus den Ammoniaksalzen das Ammoniak durch *Magnesia* und selbst durch *Kalk* nur unvollständig ausgetrieben wird. Die Salze, die der Einwirkung der Magnesia unterworfen waren, halten auch beim späteren Kochen mit verdünnter Natronlösung einen Theil ihres Ammoniaks zurück, der erst beim Glühen mit Natronkalk entweicht. Kalkhydrat treibt selbst bei längerem Kochen nur einen Theil des Ammoniaks aus Magnesiumammoniumphosphat aus. In der Kälte verlängert sich die Wirkung des Kalks endlos lange bei diesem Salze, ebenso auch bei den Doppelchloriden des Ammoniums mit Magnesium oder Zink. Das Natron allein ist völlig wirksam bei 100°, obgleich bei Gegenwart von Magnesiumsalzen das Austreiben des Ammoniaks auch eine viel längere Zeit gebraucht, als beim reinen Chlorammonium. In der Kälte und verdünnter Lösung ist ihre Wirkung eine progressive und fast endlose. Man hat auf diese Verhältnisse, die in der Bildung schwieriger dissociirbarer Doppel-

[1]) Compt. rend. 103, 184, 299.

verbindungen ihren Grund haben, bei der *Bestimmung des Ammoniaks* Rücksicht zu nehmen.

Berthelot[1]) machte einige Bemerkungen über die *Zersetzung der Ammoniumsalze*[2]) vom Standpunkte der chemischen Mechanik. Danach ist die vollständige Zersetzung der Ammonsalze durch Alkalien oder Erdalkalien nicht in der Flüchtigkeit des Ammoniaks begründet (dieselbe findet auch statt, wenn die Lösung genügend verdünnt ist, dafs kein Ammoniak entweichen kann), sondern sie besteht in einer vorhergehenden und davon unabhängigen Reaction. Diese Reaction bietet jedoch das Besondere dar, dafs sie von einer *Wärmeabsorption* begleitet ist, sowohl wenn das Ammoniak gelöst bleibt, als wenn es sich entwickelt. Zur Erklärung dieses Umstandes kann man nach Isambert annehmen, dafs die Ammonsalze zum Theil dissociirt in der Lösung enthalten sind, dafs die Base nur die freie Säure sättigt, und dafs dann die Dissociation weiter fortschreiten kann. In allen Fällen hängt die chemische Metamorphose von einer doppelten Bedingung ab: Von der exothermischen, den inneren Energien des Systems angehörenden Reaction der zugesetzten Base auf den in Freiheit befindlichen Theil der Säure und der endothermischen Dissociation, welche durch den Wärmeinhalt der Flüssigkeit, also durch äufsere Energien, veranlafst wird, und welche ohne Aufhören den der ersteren Reaction zugänglichen Bestandtheil regenerirt. Aufserdem treten meistens noch weitere Complicationen hinzu, welche in der Verbindung des Ammoniaks mit den entstehenden Metallsalzen oder mit dem angewandten Oxyd, in der Verbindung der Ammonsalze mit den Metallsalzen oder dem Metalloxyd bestehen. Das Auftreten solcher secundären Verbindungen kann die Reaction aufhalten und nur zum Theil zur Ausführung bringen lassen. Alle beobachteten Gleichgewichtszustände sind jedoch nur die Resultate der zwei Arten von Energien. Das Princip der gröfsten Arbeit läfst sich daher auch auf diese Reactionen anwenden.

---

[1]) Compt. rend. 102, 1354; Ann. chim. phys. [6] 9, 283. — [2]) Vergl. Isambert, JB. f. 1885, 409 und die vorhergehende Mittheilung.

W. C. Williams [1]) hat nach den bisher bekannten Methoden [2]) das *Chlorid der Salpetersäure* (*Nitroxyl- oder Nitrylchlorid*) darzustellen versucht, ohne jedoch, ebenso wie Meifsner [3]), zu einem sicheren Resultat hinsichtlich der Existenz dieses Körpers zu gelangen. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Bleinitrat im Ueberschufs wurden rothe Dämpfe erhalten, welche verdünntem Stickstoffdioxyd glichen. In der mit einer Kältemischung abgekühlten Vorlage sammelten sich jedoch nur wenige Tropfen einer gelblichrothen Flüssigkeit an. Bei der Einwirkung von reiner Salpetersäure auf überschüssiges Phosphoroxychlorid wurde ein Destillat erhalten, das stets mit letzterem verunreinigt war. Bei der Einwirkung der beiden im molekularen Verhältnifs in zugeschmolzenen Röhren bildeten sich zwei Schichten, eine obere, tiefroth gefärbte und leicht bewegliche, und eine untere gelbe und klebrige. Die letztere war Phosphorsäure. Beim Oeffnen der Röhren entwich ein bei — 16° nicht condensirbares Gas, aus Chlor und *Nitrosylchlorid*, NOCl, bestehend. Bei der Einwirkung der *Chlorsulfonsäure* auf *Nitrate* entwickelte sich zuerst bei — 18° nicht condensirbares Chlor, erst später beim Erwärmen bildeten sich braunrothe Dämpfe von Untersalpetersäure, welche sich bei der Abkühlung verdichteten. *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, wirkt in analoger Weise; der Vorgang läfst sich durch die Gleichung $SO_2Cl_2 + 2KNO_3 = N_2O_4 + Cl_2 + SO_4K_2$ ausdrücken. Die Reaction findet übrigens schwierig und unvollständig statt. Statt des erwarteten Nitrylchlorids bildeten sich immer seine Componenten N_2O_4 und Cl_2. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf Stickstoffperoxyd, die Er sowohl bei dunkler Rothgluth als auch bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur stattfinden liefs, konnte das erwartete Nitrylchlorid nicht erhalten werden. Bei Rothgluth bildete sich stets Nitrosylchlorid, während bei niederen Temperaturen nur eine Auflösung des Chlors in dem Stickstoffperoxyd erhalten wird.

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 222. — [2]) Vergl. Williamson, JB. f. 1854, 308; H. Schiff, JB. f. 1857, 106; R. Müller, JB. f. 1862, 91; Odet u. Vignon, JB. f. 1870, 275; Hasenbach, JB. f. 1871, 238; Heintze, JB. f. 1871, 306. — [3]) JB. f. 1876, 194.

F. Molnár[1]) hat den Einflufs einiger Gase und Dämpfe auf die *Entzündungstemperatur des Phosphors* und auf die langsame Verbrennung desselben studirt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Entzündung des Phosphors in atmosphärischer Luft, die mit Ozon gesättigt ist, oder in mit Ozon gesättigtem Sauerstoff, tritt bei höherer Temperatur ein, als in reiner atmosphärischer Luft; die Entzündungstemperatur liegt in der mit Ozon beladenen Luft etwa 4° höher als in reiner Luft. Der Phosphor entzündet sich in feuchter Luft und in feuchtem Sauerstoff leichter als in den trockenen Gasen. In der bei 17° mit Wasserdampf gesättigten Luft entzündet sich der Phosphor bei 38,1°, in der bei 30° gesättigten schon bei 30,1°. Die Dämpfe von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Citronenöl und wahrscheinlich aller jener Körper, welche das Leuchten verhindern, bewirken dies dadurch, dafs sie auf der Oberfläche des Phosphors chemisch gebunden werden oder nur darauf haften bleiben und so mechanisch die Oberfläche vor dem Luftzutritt schützen. In der bei 18° mit Alkoholdampf gesättigten Luft entzündete sich der Phosphor erst bei 47°, in der ätherdampfhaltigen erst bei 82°, in der schwefelkohlenstoffhaltigen bei 87°. Beim Erhitzen des Phosphors in Luft, die sehr wenig Terpentinöldampf enthielt, trat die Entzündung bei 71° ein, in der bei 18° mit Terpentinöldampf gesättigten Luft konnte das Erhitzen bis 205° fortgesetzt werden, ohne dafs der Phosphor sich entzündete, wenn der Apparat nicht gerüttelt wurde; beim Rütteln des geschmolzenen Phosphors entzündete sich derselbe schon bei 45°. Die Differenz, welche in der Entzündungstemperatur des Phosphors, in trockener und feuchter Luft oder Sauerstoff besteht, kann aus der Differenz der frei werdenden Wärmemenge bei Bildung der Verbrennungsproducte erklärt werden. Die *Bildungswärme* des wasserfreien *Trioxyds* ist $P_2, O_3 = + 244000$ cal., die der wässerigen phosphorigen Säure P_2, O_3, Aq. = 250060 cal., also um 5960 cal. gröfser als im ersten Fall.

A. Cavazzi[2]) hat die noch wenig bekannte Einwirkung des *Phosphorwasserstoffs auf schweflige Säure* näher untersucht. In

[1]) Ann. Phys. Beibl. 10, 681; Ausz. aus Ungar. math. naturw. Ber. 2, 419. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 169.

einen Ballon von ca. 1 Liter Inhalt, welcher mit nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff gefüllt war, werden 40 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure eingeführt. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reduction sehr langsam. Es wurde daher auf dem Wasserbade bis auf 60 oder 70° erwärmt, was ohne Schwierigkeiten geschehen konnte. Nach zwei Stunden war die Reaction vollendet, die nach dem Erkalten in den Ballon eintretende Wassermenge ergab diejenige Menge Phosphorwasserstoff, welche sich an der Umwandlung der schwefligen Säure betheiligt hatte. Das Endresultat läfst sich durch folgende Gleichung $PH_3 + 2H_2SO_3 = H_3PO_4 + 2H_2O + S_2$ ausdrücken. Eine kleine Menge von unterphosphoriger Säure, welche in der Lösung bleibt, zeigt jedoch, dafs die Reaction in drei Perioden verläuft. I. $2PH_3 + 2H_2SO_3 = 2H_3PO_2 + 2H_2O + S_2$; II. $2H_3PO_2 + H_2SO_3 = 2H_3PO_3 + H_2O + S$ und III. $2H_3PO_3 + H_2SO_3 = 2H_3PO_4 + H_2O + S$. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke 100 ccm SO_2, 200 ccm PH_3 und 40 ccm H_2O und bewegt dieselbe, um das Quecksilber fein zu vertheilen, so ist schon nach 20 bis 25 Minuten die Reaction vollendet. In der Glocke bleiben noch 100 ccm Phosphorwasserstoff; eine gleiche Menge hat sich mit der schwefligen Säure umgesetzt. Gleichzeitig entsteht Schwefelquecksilber und in der Lösung läfst sich die Anwesenheit von unterphosphoriger Säure erkennen. Bei Gegenwart von einer gröfseren Menge fein vertheilten *Quecksilbers* geht daher die Reaction nach der Gleichung $PH_3 + H_2SO_3 + Hg = H_3PO_2 + H_2O + HgS$ von statten.

T. E. Thorpe und A. E. Tutton[1]) haben durch Verbrennen von Phosphor in einem beschränkten Luftstrome und Hindurchleiten der Verbrennungsproducte durch mit Dampf erwärmte Röhren ein von Phosphor freies Gemenge von *Phosphortrioxyd und -pentoxyd* erhalten. Es gelang Ihnen, Producte darzustellen, in denen nahezu gleiche Mengen P_2O_3 und P_2O_5 enthalten waren, während nach Pagels[2]) die Menge des Trioxyds selten $1/_3$ von der des Pentoxyds übersteigt. Die von Reinitzer[3]) beim Be-

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 833. — [2]) JB. f. 1856, 281. — [3]) JB. f. 1881, 189.

handeln dieser Oxyde mit Wasser erhaltene gelbe und neutral reagirende und beim Erhitzen coagulirende Lösung konnten Sie nicht beobachten. Beim Schütteln der bei der Verbrennung des Phosphors auftretenden Producte mit gestoſsenem Eis erhielten Sie eine Lösung, welche zufällig gelb gefärbt sein konnte, aber beim wiederholten Filtriren vollkommen farblos wurde, stets eine stark saure Reaction besaſs und auch beim Erhitzen auf 80° vollkommen klar blieb. Ein Theil dieser Verbrennungsproducte wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte Röhre übergefüllt, die Röhre zu einer Spitze ausgezogen, luftleer gemacht, zugeschmolzen und dann steigenden Temperaturen ausgesetzt. Bei circa 290° schien die weiſse Masse sich zu ändern, eine beträchtliche Menge eines orangefarbenen oder rothen Suboxyds bildete sich und in einiger Entfernung davon war ein Sublimat von klaren durchsichtigen und stark glänzenden Krystallen zu bemerken. Der gefärbte Rückstand bestand aus einem Gemenge von Phosphorsuboxyd und Phosphorpentoxyd. Die Krystalle konnten ohne die geringste Veränderung auf 100° erhitzt werden, die Kanten blieben noch vollkommen scharf. Beim Erhitzen auf 180° verflüchtigten sie sich und bildeten sich wieder in den nicht erhitzten Theilen der Röhre. Die Krystalle waren vollkommen homogen, schienen auf den ersten Anblick Würfel zu sein, bei näherer Untersuchung erwiesen sich aber die Winkel nicht als rechte. Dünne Krystalle zeigten eine sehr deutliche Polarisation, welche die Möglichkeit ausschlieſst, daſs sie dem tetragonalen System angehören. Nach L. Fletcher sind dieselben orthorhombisch. Sie lösen sich fast augenblicklich unter starker Wärmeentwickelung in Wasser, die Lösung zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit Soda wird nicht wie bei der Unterphosphorsäure die Bildung eines schwer löslichen Salzes beobachtet, sondern die neutralisirte Lösung giebt beim Verdampfen über Schwefelsäure einen dicken Syrup, der nach längerem Stehen eine krystallinische Masse bildet, und somit ganz das charakteristische Verhalten von neutralem Natriumphosphit zeigt. Die Analyse der Krystalle ergab die Zusammensetzung P_2O_4. Sie sind daher als *Phosphortetroxyd*, entsprechend

dem Stickstofftetroxyd und Antimontetroxyd zu betrachten und sind wahrscheinlich isomorph mit dem *Cervantit*, Sb_2O_4, der auch orthorhombisch krystallisirt. Ob das Molekulargewicht der Formel P_2O_4 entspricht, ist noch zu untersuchen. Das Verhalten gegen Wasser findet seine einfachste Erklärung in der Annahme, dafs das neue Oxyd das gemischte Anhydrid der Phosphorsäure und phosphorigen Säure ist, wie man auch das Antimontetroxyd als antimonsaures Antimonoxyd zu betrachten pflegt. Es könnte auch als das Anhydrid der Unterphosphorsäure angesehen werden. Die Lösung der letzteren frisch bereitet, verhält sich jedoch ganz anders, als die Lösung des Phosphortetroxyds. Sie reducirt Quecksilbersalze nicht und giebt mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt, auch liefert sie ein schwer lösliches Natriumsalz, $P_2O_6Na_2H_2$, lauter Reactionen, die bei der Lösung des neuen Oxyds nicht erhalten werden. Sie sind daher der Ansicht, dafs das letztere nicht das Anhydrid der Unterphosphorsäure ist, sondern das wahre Phosphortetroxyd, das sich gegen Wasser ebenso verhält, wie Stickstofftetroxyd bei niederer Temperatur. Dafs es nicht lediglich eine Verbindung von P_2O_3 mit P_2O_5 ist, scheint aus der unveränderlichen und gleichzeitigen Bildung von Phosphorsuboxyd hervorzugehen, welches sich wahrscheinlich aus dem Phosphortrioxyd entsprechend der Gleichung $7P_2O_3 = 5P_2O_4 + P_4O$ gebildet hat. Ein krystallinisches Sublimat beim Erhitzen der Verbrennungsproducte des Phosphors ist schon von Hautefeuille und Perrey[1]) erhalten, aber für eine der drei Modificationen des Phosphorpentoxyds gehalten worden. Bei dem Fehlen analytischer Daten ist es nicht unwahrscheinlich, dafs dieses sublimirte Pentoxyd identisch ist mit dem beschriebenen Tetroxyd.

Nach A. Sänger[2]) entsteht bei der Einwirkung von Silbernitrat auf phosphorige Säure in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur *Unterphosphorsäure*[3]), unter Reduction des Silbersalzes zu *Silberoxydul*,

---

[1]) JB. f. 1884, 358. — [2]) Ann. Chem. 232, 14 bis 42. — [3]) Vergl. Philipp, JB. f. 1873, 313.

entsprechend der Gleichung $8 AgNO_3 + 2 PO_3H_3 + H_2O + 8 NH_3 = Ag_4O + P_2O_6Ag_4 + 8 NO_3NH_4$. Das entstandene Silberoxydul zerfällt aber äufserst schnell, vornehmlich bei Ueberschufs von Ammoniak oder bei Mitwirkung von Wärme und bewirkt eine weitere Oxydation der Unterphosphorsäure zu dreibasischer Phosphorsäure. Die phosphorige Säure verhält sich demnach einer ammoniakalischen Silberlösung gegenüber ähnlich, wie die schweflige Säure dem Braunstein gegenüber sich verhält, indem dieselbe in der Kälte in Unterschwefelsäure übergeht, in der Wärme jedoch zu Schwefelsäure oxydirt wird. Versuche, um zu sehen, ob die phosphorige Säure auch durch Braunstein oder Bleihyperoxyd zunächst zu Unterphosphorsäure oxydirt werde, ergaben, dafs hier bereits in der Kälte die Oxydation bis zur Phosphorsäure fortschreitet. Der weifse krystallinische Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, wenn Silbernitratlösung zu einer Lösung von phosphoriger Säure gefügt wird, besteht aus *phosphorigsaurem Silber.* Mittelst einer wässerigen Lösung von Unterphosphorsäure erhielt Er beim Eindampfen über Schwefelsäure aus der syrupdicken, etwas dunkel gefärbten Flüssigkeit weifse Krystalle eines neuen [1]) *Unterphosphorsäurehydrats*, $P_2O_6H_4 . H_2O$. Die Krystalle beginnen bei 79,5° zu schmelzen und sind bei 81,5° vollständig geschmolzen. Die wieder erstarrte Säure schmilzt schon bei 70°, dann krystallisirt die Säure nicht mehr, sondern bleibt eine amorphe durchsichtige Masse. Die von den Krystallen übrig gebliebene Mutterlauge verhält sich wie ein aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehendes Gemisch. Er ist ferner der Ansicht, dafs die Zersetzung der Unterphosphorsäure bezw. ihres krystallisirten Hydrats von Anfang an nach der Gleichung $P_2O_6H_4 + H_2O = PO_4H_3 + PO_3H_3$ stattfindet, so dafs ein Gemenge von Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure entsteht [2]). — Versuche, ein *Pentahydrat der Phosphorsäure*, $PO_4H_3 . H_2O$, d. h. eine *Pentahydroxylphosphorsäure*, $P(OH)_5$, darzustellen, hatten keinen Erfolg.

---

[1]) Vergl. JB. f. 1885, 432 und die folgende Mittheilung. — [2]) Vergl. diesen Bericht S. 348 u. 352.

A. Joly[1]) hat Seine[2]) Angaben über die *Hydrate der Unterphosphorsäure* vervollständigt. Im trockenen Vacuum verlieren die Krystalle des schon früher beschriebenen Tetrahydrats, $P_2O_4 . 4H_2O$, Wasser, ohne jedoch zu effloresciren; sie verflüssigen sich zum Theil und verwandeln sich nach und nach in kleine Krystalle des normalen Hydrats $P_2O_4 . 2H_2O$. Unter gewöhnlichem Druck verwittern die Krystalle des Tetrahydrats an trockener Luft. Das neue *Hydrat*, $P_2O_4 . 2H_2O$, schmilzt gegen 55° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in Berührung mit einem Fragment der ursprünglichen Krystalle vollständig wieder erstarrt. Gegen 70° zersetzt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in eine Mischung von phosphoriger Säure und Metaphosphorsäure. Da sie aufserordentlich zerfliefslich ist, so ist ihre Behandlung an der Luft sehr schwierig. Das *Tetrahydrat*, $P_2O_4 . 4H_2O$, verflüssigt sich gegen 62 bis 62,5°; die überschmolzene Säure setzt beim Erkalten kleine schneeartige Krystalle ab, welche wahrscheinlich aus dem Dihydrat bestehen. Bewahrt man die Krystalle unter einer Glocke über Schwefelsäure auf, so verwittern sie etwas und der Schmelzpunkt sinkt auf 55°, demjenigen des normalen Hydrats. Die Unterphosphorsäure und ihr Hydrat sind vollkommen beständig, wenn man sie gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Bei Gegenwart von Wasser und unter noch nicht genügend bekannten Umständen zersetzt sich die Unterphosphorsäure leicht in phosphorige Säure und Phosphorsäure. Haben sich daher die Krystalle in der syrupförmigen Lösung der Unterphosphorsäure gebildet, so müssen sie sofort von der Mutterlauge getrennt und getrocknet werden. Läfst man die Krystalle in Berührung mit der Mutterlauge, so verschwinden sie nach einiger Zeit, und es ist dann leicht, die oben angegebene Zersetzung zu constatiren. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die Lösung der Unterphosphorsäure über das Hydrat $P_2O_4 . 4H_2O$ hinaus zu concentriren versucht, um direct das Dihydrat zu erhalten. Bezüglich der *Abscheidung der Unterphosphorsäure* aus ihrem Baryumsalz fügt

[1]) Compt. rend. **102**, 110. — [2]) JB. f. 1885, 432.

Er noch ergänzend hinzu, dafs Er bei der Zersetzung durch Schwefelsäure jede Erwärmung möglichst vermeidet, kalt filtrirt und auswäscht, und das Filtrat, so verdünnt es auch sein mag, ausschliefslich im Vacuum concentrirt. — In einer zweiten Abhandlung machte Er [1]) nähere Angaben über die *Zersetzung der Unterphosphorsäure.* Erhitzt man das normale Hydrat auf 70°, so verflüssigt es sich plötzlich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Das Reactionsproduct ist ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter Syrup, der sich im Wasser unter Wärmeentwickelung löst; die Lösung wird nicht mehr durch Silbernitrat gefällt, nach einiger Zeit findet jedoch die Abscheidung von metallischem Silber statt. Bei dieser Umwandlung vollzieht sich keine Gewichtsveränderung, und man kann daher annehmen, dafs jene sich einfach in Metaphosphorsäure und phosphorige Säure zersetzt, oder dafs sich ein Gemenge von Pyrophosphorsäure und einer noch unbekannten pyrophosphorigen Säure bilde. Wie dem auch sein möge, in Berührung mit Wasser geht dieses Gemenge sofort in ein solches von phosphoriger Säure und gewöhnlicher Phosphorsäure über. Beim Neutralisiren mit Natronlauge verhält sich die Mischung wie eine mehrbasische Säure. Silbernitrat giebt nach der Sättigung sogleich einen gelben Niederschlag und auch die Neutralisationswärme ist fast dieselbe, wie sie beim Neutralisiren der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Unterphosphorsäure mit 2 Aequivalent Natronhydrat auftritt, während die durch Erhitzen der Phosphorsäure entstandene Metaphosphorsäure beim Sättigen mit 2 Aequivalent Natronhydrat eine kleinere Neutralisationswärme zeigt. Die Lösung der durch Wärme zersetzten Unterphosphorsäure in Wasser ist von einer Wärmeentbindung (6,1 cal.) begleitet. Zieht man von dieser Zahl die Hälfte der Lösungswärme der flüssigen phosphorigen Säure (2,94/2 cal. = 1,47 cal.) ab, so erhält man die *Lösungswärme* der bei niederer Temperatur gebildeten Metaphosphorsäure (6,1 — 1,47 = 4,63 cal.). Wenn sich die Unterphosphorsäure in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure zersetzt, so war vor-

---

[1]) Compt. rend. 102, 760.

auszusehen, dafs bei stärkerem Erhitzen die Producte der Zersetzung der phosphorigen Säure, Phosphorwasserstoff und Orthophosphorsäure, auftreten. Die Reaction ist jedoch verschieden von derjenigen, welche man bei der freien phosphorigen Säure beobachtet. Diese schmilzt bei 70° zu einem farblosen Liquidum und gegen 180° verwandelt sie sich regelmäfsig in Phosphorsäure und nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, ohne dafs die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verliert. Erhitzt man dagegen die Mischung von Metaphosphorsäure und phosphoriger Säure gegen 120°, so trübt sich dieselbe, es entwickeln sich Blasen eines selbstentzündlichen Gases, und es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag ab, welcher in einigen Augenblicken die ganze Masse einnimmt, und alle Eigenschaften des *festen Phosphorwasserstoffs* besitzt. Löst man in Wasser auf, neutralisirt mit einer Base und fällt mit Silbernitrat, so erhält man einen weifsen Niederschlag; die phosphorige Säure verhält sich daher bei Gegenwart der wasserentziehenden Metaphosphorsäure ganz anders als im freien Zustande. Es bildet sich bei dieser Zersetzung *Pyrophosphorsäure* und flüssiger Phosphorwasserstoff, welcher sich sofort in gasförmigen und festen zersetzt. Diese beiden Zersetzungen charakterisiren sehr scharf das *Dihydrat* der Unterphosphorsäure. Das *Tetrahydrat* derselben, $P_2O_4 . 4H_2O$, verhält sich ganz anders [1]). Bringt man die Krystalle rasch auf eine Temperatur, die wenig über ihrem Schmelzpunkt (62°) liegt, so verflüssigen sie sich schnell, und beim Erkalten findet wieder vollständiges Festwerden statt. Hält man jedoch die Säure einige Zeit lang auf dieser Temperatur, so zeigt eine kleine Temperatursteigerung in der geschmolzenen Masse eine allmähliche Zersetzung an; die Flüssigkeit krystallisirt nicht mehr vollständig beim Erkalten und der flüssig gebliebene Theil zeigt die Reactionen der phosphorigen Säure. Diese Zersetzung erfolgt viel langsamer als die des Dihydrats. Ueber die Zersetzungsproducte kann mit Rücksicht auf den gröfseren Wassergehalt kein Zweifel existiren. Es sind Orthophosphorsäure und phos-

[1]) Compt. rend. 102, 1065.

phorige Säure, welche auch beim Erhitzen der mehr oder weniger concentrirten Lösungen der Unterphosphorsäure entstehen, wie schon Salzer[1]) nachgewiesen hat. Erhöht man die Temperatur des geschmolzenen Hydrats über 100°, so verliert es Wasser und gegen 180° entwickelt sich nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff. Auch bei gewöhnlicher Temperatur unterliegen die Krystalle des Tetrahydrats, wenn sie ein wenig Mutterlauge einschliefsen, selbst in zugeschmolzenen Röhren einer allmählichen und sehr langsamen Zersetzung in Orthophosphorsäure und phosphorige Säure. Da es nun sehr schwierig ist, jede Spur von Mutterlauge auszuschliefsen, so wird diese Spur immer den Anstofs zur Umwandlung abgeben. Auch im trockenen Vacuum lassen sie sich nicht conserviren, da sie hierbei in das normale Hydrat übergehen. Dies ist der Fall, wenn sich die Krystalle auf einer porösen Unterlage befinden, welche die Spuren von anhängender Mutterlauge aufzusaugen vermag. Versäumt man diese Vorsicht, sondern bringt man die mit Mutterlauge durchtränkten Krystalle in das Vacuum, so vermehrt sich die Flüssigkeit, die Krystalle zerfallen, und nach einigen Tagen bleibt am Boden des Gefäfses ein krystallinisches Pulver, welches allmählich auch verschwindet. Joly glaubte anfänglich in diesem Krystallpulver ein *neues Hydrat*, $P_2O_4 . 3H_2O$, aufzufinden. Genauere Beobachtungen haben jedoch gezeigt, dafs die Zusammensetzung veränderlich war und sich derjenigen des Dihydrats zuneigte. Unter dem Mikroskop erschien das Pulver aus Krystallfragmenten und den kleinen rechtwinkeligen Tafeln des normalen Hydrats zu bestehen. Ein *Trihydrat* scheint sich daher nur vorübergehend bilden zu können. Das von Sänger[2]) beschriebene Hydrat der Unterphosphorsäure, $P_2O_4 . 3H_2O$, bestand daher wahrscheinlich aus dem Tetrahydrat, das bei den Versuchen, es von der Mutterlauge zu befreien, eine theilweise Entwässerung erfahren hatte, oder aus einem Gemenge des Di- und Tetrahydrats, wie es gewöhnlich bei Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure erhalten wird.

[1]) JB. f. 1877, 229. — [2]) Dieser Bericht, S. 346.

Th. Salzer[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über *Unterphosphorsäure* fortgesetzt. Nachdem sich ergeben hatte, dafs die Bildung von Unterphosphorsäure den schliefslichen Uebergang der Pelletier'schen Säure in Phosphorsäure nicht verhindern konnte, hat Er die Wirkung des Luftsauerstoffs auf phosphorige Säure untersucht und nachgewiesen, dafs Mischungen derselben sowohl mit Wasser als auch mit Phosphorsäure selbst bei jahrelangem Aussetzen der Luft eine Verminderung in der Menge der phosphorigen Säure nicht erfahren. Wie Er früher erwähnt, bildet sich bei der Oxydation der Unterphosphorsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ein Gemenge von Ortho- und Pyrophosphorsäure. Zur näheren Feststellung, ob die beiden Säuren als Oxydationsproducte von zwei verschiedenen Molekülgruppen auftreten, oder ob die Orthosäure nur der Einwirkung der Mineralsäure auf die Pyrosäure ihre Entstehung verdankt, hat Er das neutrale unterphosphorsaure Natron mit Brom behandelt und dasselbe in saures *pyrophosphorsaures Natron* umgewandelt, wodurch im Sinne der letzteren Ansicht entschieden ist, und die von Volhard[3]) aufgestellte Constitutionsformel eine weitere Bestätigung erfährt. Von Salzen der Unterphosphorsäure hat Er noch folgende untersucht. *Neutrales Magnesiumsalz*, *Dimagnesiumsubphosphat*, $Mg_2P_2O_6 . 12H_2O$, entsteht beim Versetzen der Lösung von Tetranatriumsubphosphat mit Magnesiumsulfat als krystallinischer Niederschlag, wenn die Fällung in der Kälte, als eine erst nach längerer Zeit krystallinisch werdende Gallerte, wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wird. Mikrokrystallinische rhombische oder durch Abstumpfung der Kanten scheinbar hexagonale Täfelchen, welche in Wasser fast unlöslich (1 : 15000) sind, schwierig von Essigsäure, leicht von Unterphosphorsäure und Mineralsäuren aufgelöst werden. Bei 110° verliert es 10 Mol., ein weiteres bei 170°, während das letzte nicht ohne theilweise Zersetzung abgegeben wird. *Saures Magnesiumsalz*, *Monomagnesiumsubphosphat*, $Mg_2H_2P_2O_6 . 4H_2O$, wird durch Auf-

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 114. — [2]) JB. f. 1877, 229; f. 1878, 224; f. 1881, 191; f. 1882, 245. — [3]) Anmerkung der JB. f. 1882, 245 citirten Abhandlung.

lösen des normalen Salzes in 1 Mol. Unterphophorsäure oder durch Digestion des Monobaryumsubphosphats mit Magnesiumsulfat erhalten und liefert beim Eindunsten der Lösung krystallinische Rinden des sauren Salzes, welche bis auf einen kleinen Rest ihr Krystallwasser beim Erhitzen auf 150° verlieren. Einmal abgeschieden, löst es sich in Wasser bedeutend schwerer auf. *Ammoniummagnesiumsubphosphat* scheint sich zu bilden, wenn eine, Chlorammonium enthaltende Lösung von Magnesiumsulfat mit neutralem Natriumsubphosphat versetzt wird. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auswaschen noch Ammoniak enthält und bei der Analyse einem Gemenge von $NH_4Mg_{3/2}P_2O_6 + 6H_2O$ und $(NH_4)_2MgP_2O_6 + 6H_2O$ zu entsprechen scheint. *Saures Calciumsalz*, *Monocalciumsubphosphat*, $CaH_2P_2O_6 . 6H_2O$, wird erhalten, wenn frisch gefällter, neutraler, unterphosphorsaurer Kalk in phosphorsäurefreier Unterphosphorsäure genau im Verhältnifs 1 : 1 gelöst wird. Beim Eindunsten im Exsiccator bildet sich eine asbestartige Masse, welche sich in Krystalle verwandelt. Auch durch Digestion von saurem unterphosphorsaurem Baryum mit 1 Mol. schwefelsaurem Kalk wird eine Lösung erhalten, welche, bei 25° verdunstet, das Salz in unscheinbaren Efflorescenzen zurückläfst. Die Krystallform ist nach Haushofer monoklin. $a : b : c = 1,1342 : 1 : 2,5426$; $\beta = 85^0\ 29'$; tafelförmige Krystalle von rhombischen Umrissen mit den Flächen $0P$, $-P$, P, $-{}^1/_3P$, ${}^1/_2P\underline{\infty}$. Die Krystalle verwittern leicht unter Verlust von 4 Mol. Wasser, die beiden letzten entweichen erst bei 150°. Die Löslichkeit ist ähnlich wie bei dem sauren Magnesiumsubphosphat. *Neutrales Silbersalz*, *Tetrasilbersubphosphat*, $Ag_4P_2O_6$, ist ein weifser, nicht sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der in Unterphosphorsäure so wenig löslich ist, dafs sich das saure Salz nicht darstellen läfst. — Bezüglich der von Sänger[1]) ausgesprochenen Ansicht, dafs die Unterphosphorsäure beim Einengen nicht in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure, sondern Orthophosphorsäure zerfalle, bemerkt Er[2]), dafs Er das Vorhandensein von Pyrophosphorsäure durch Dar-

---

[1]) Dieser Bericht S. 346. — [2]) Ann. Chem. 232, 271.

stellung des Natriumsalzes constatirt habe, während Sänger nur aus der Farbe des gefällten Silbersalzes Seine Schlüsse gezogen habe.

A. Dufet [1]) hat die *Natriumsalze der Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure* krystallographisch untersucht. Diese Salze haben das Eigenthümliche, dafs sie bei gleicher Anzahl von Natriumatomen auch eine gleiche Anzahl von Krystallwassermolekülen enthalten. *Normales Natriumpyrophosphat*, $Na_4P_2O_7 . 10H_2O$, *saures Natriumpyrophosphat*, $Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$. *Normales Natriumhypophosphat*, $Na_4P_2O_6 . 10H_2O$, *saures Natriumhypophosphat*, $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$. Dieser Analogie in der Zusammensetzung entspricht auch eine ähnliche Krystallform. Die Constanten der beiden normalen Natriumsalze sind beim Natriumpyrophosphat: klinorhombisches Prisma von 76,16'; $a : b = 1 : 1,1626$; beim Natriumhypophosphat: klinorhombisches Prisma von 79° 24'; $a : b = 1 : 1,20698$. Die Constanten der sauren Salze sind beim Pyrophosphat: klinorhombisches Prisma von 61° 8'; $a : b = 1 : 0,907$; beim Hypophosphat: klinorhombisches Prisma von 63° 38'; $a : b = 1 : 0,9067$. Er hat ferner noch specifisches Gewicht und Molekularvolumen der vier Salze ermittelt:

Salze	Mol.-Gew.	Spec. Gew.	Mol.-Vol.	Differenz
$Na_4P_2O_7 . 10H_2O$ . . .	446	1,824	244,6	9,8
$Na_4P_2O_6 . 10H_2O$ . . .	430	1,832	234,8	
$Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$ . .	330	1,848	178,6	8,0
$Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$ . .	314	1,840	170,6	

Die Vermehrung des Molekularvolums durch Hinzutritt von einem Sauerstoffatom ist beinahe die gleiche in den beiden Reihen. Es besteht jedoch hier kein Isomorphismus im Sinne von Mitscherlich, sondern es treten ähnliche Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung hervor, wie sie von Marignac aufgefunden worden sind.

A. Joly [2]) stellt *reine Phosphorsäure* dadurch her, dafs Er reines Monoammoniumphosphat in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Salmiak absaugt, dieselbe zur Zerstörung des Ammoniaks mit etwas Salpetersäure versetzt,

[1]) Compt. rend. 102, 1327. — [2]) Compt. rend. 102, 316; Bull. soc. chim. [2] 45, 329.

in einer Porcellanschale und zuletzt in einer Platinschale abdampft. Da das gewöhnliche, im Handel vorkommende Diammoniumphosphat unrein ist, so wird es in kochendem Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction (mit Methylorange) versetzt und das sich ausscheidende Monoammoniumphosphat durch Umkrystallisiren gereinigt. Ist das Ammoniumphosphat arsenhaltig, was oft der Fall ist, so mufs es vorher nach bekannten Methoden gereinigt werden. Bezüglich der *Titrirung der Phosphorsäure und Arsensäure* durch Alkalien macht Er folgende Angaben. Die *Phosphorsäure* kann in den meisten Fällen mit einer hinreichenden Genauigkeit titrirt werden, wenn man als Indicator *Orange III* verwendet. Phenolphtaleïn, welches eine Sättigung mit 2 Aeq. Natronhydrat anzeigt, giebt dagegen ungenauere Resultate. Auch das von Engel[1]) empfohlene *Blau*, C_4B, ist für eine genaue Bestimmung nicht zu empfehlen. Die *Arsensäure* giebt fast identische Resultate. Zur genaueren Bestimmung der beiden Säuren bedient Er sich einer titrirten Barytlösung. Die saure mit Phenolphtaleïn versetzte Flüssigkeit giebt auf Zusatz der Barytlösung zuerst einen gallertigen Niederschlag, der sich aber in der sauren Flüssigkeit rasch in krystallinisches Dibaryumphosphat verwandelt. Die Operation ist beendet, wenn ein Tropfen der Barytlösung eine dauernde Rothfärbung hervorbringt. Die Umwandlung des gallertigen Niederschlages in das krystallinische Dibaryumsalz vollzieht sich bei der Arsensäure besonders rasch.

A. Joly[2]) hat über die Bildung der *Dimetallphosphate und verwandter Salze* Untersuchungen angestellt. Es ist bekannt, dafs bei der Einwirkung des *Dinatriumphosphats* auf Metallsalze entweder ein Di- oder Trimetallphosphat entsteht. Mit Silbernitrat bildet sich z. B. das gelbe Trisilberphosphat und die Lösung enthält freie Säure. Bei den Salzen der Erdalkalimetalle des Mangans etc. ist das Endproduct dagegen ein krystallisirtes Dimetallphosphat. Im Augenblick, in welchem man die beiden

---

[1]) Vergl. eine Entgegnung von Engel, Compt. rend. 102, 431. — [2]) Compt. rend. 103, 1129.

Flüssigkeiten mischt, beobachtet man die Bildung eines gallertigen Niederschlags, dessen Zusammensetzung bei genügender Verdünnung der Flüssigkeiten nur wenig von der eines Trimetallphosphats sich unterscheidet, während aus der Reaction des Filtrats, sauer gegen Lackmus, neutral gegen Methylorange, die Gegenwart von Monometallphosphat sich ergiebt. Die erste Reaction vollzieht sich daher gemäfs der Gleichung $4 PO_4Na_2H + 4 \overset{''}{M} A = (PO_4)_2\overset{''}{M}_3 + (PO_4)_2\overset{''}{M}H_4 + 4 Na_2A$, sie entspricht einem unbeständigen Gleichgewichtszustande und es tritt eine zweite Reaction ein, deren mehr oder weniger rascher Verlauf von den mit der Temperatur und Verdünnung veränderlichen Bedingungen der Stabilität abhängt. Die Monometallphosphate des Calciums, Strontiums, Baryums und Mangans werden durch Wasser in ein Dimetallphosphat und freie Säure zersetzt. Die letztere wirkt aber auf das Trimetallphosphat ein und wandelt es gleichfalls in das Dimetallphosphat um. Ist die Stabilität des Monometallphosphats gegen Wasser eine relativ grofse, wie beim Manganphosphat, so geht die Umwandlung nur sehr langsam von statten, und man erreicht die vollständige Umwandlung nur, wenn man einige Tropfen freier Phosphorsäure hinzusetzt. Da die meisten Dimetallphosphate bei 100° durch Wasser weiter zersetzt werden, so erhält man bei der Fällung der Alkaliphosphate in der Siedhitze zunächst einen gallertigen Niederschlag, der krystallinisch wird, dabei aber ein Trimetallphosphat bleibt. Dieses letztere läfst sich jedoch nur dann erhalten, wenn man es sogleich von der sauren Flüssigkeit abfiltrirt. Stellt man jedoch den Niederschlag mit der Flüssigkeit in der Kälte hin, so findet wieder eine mehr oder weniger vollständige Umwandlung in das Dimetallphosphat statt. Dies ist der Grund der widersprechenden Angaben, welche über die Zusammensetzung der durch Dinatriumphosphat gebildeten Niederschläge gemacht worden sind. Auch die Fällung des Silberphosphats kann als eine solche betrachtet werden, welche sich in zwei Phasen vollzieht; in der ersten Bildung von Trimetall- und Monometallphosphat, in der zweiten Zersetzung des letzteren in Trimetallphosphat und freie Säure. Die Bildung eines Dimetallphosphats ist hier unmöglich, da sich

ein solches sofort durch Wasser zersetzt. Nimmt man die doppelte Zersetzung zwischen dem alkalischen Monometallsalz einer zweibasischen Säure, z. B. Unterphosphorsäure oder Pyrophosphorsäure, und der Lösung eines Metallsalzes vor, so bemerkt man sehr deutlich die unmittelbare Fällung eines Dimetallphosphats, das sich bald ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen körnigen Niederschlag umwandelt, bald als Monometallsalz herauskrystallisirt. Führt man diese Fällungen in einem Calorimeter aus, so lassen sich die verschiedenen Phasen der Reaction durch die thermischen Erscheinungen wahrnehmen [1]. Die Bildung des *Dicalciumphosphats* zeigt folgende *Wärmetönungen*:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $CaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10°

Gallertartiger Niederschlag (3 Min.)	— 2,92 cal.	Summa
Krystallisation (5 Min.)	+ 2,87 „	— 0,05 cal.
PO_4H_3 + $Ca(OH)_2$ gelöst = PO_4CaH + H_2O	+ 26,9 „	

Die Zahl — 2,92 cal. scheint anzudeuten, dafs der Niederschlag aus PO_4CaH und $^1/_2(PO_4)_2Ca_3$ besteht und dafs in der Lösung $^1/_2(PO_4)_2CaH_4$ enthalten ist. *Baryumphosphate und -arseniate.* Man erhält zuerst einen gallertartigen Niederschlag und ein gegen Lackmus neutrales Filtrat; nach einigen Minuten krystallisirt *Dibaryumphosphat* bezw. *-arseniat*:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10,4°

Gallertiger Niederschlag (2 Min.) . . . . . 0 cal.
Krystallisation (6 Min.) . . . . + 1,21 „
PO_4H_3 + $Ba(OH)_2$ gelöst = PO_4BaH (gallert.) + 26,6 cal.; kryst. + 27,8 cal.

AsO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $BaCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10,9°

Gallertiger Niederschlag (1 Min.), Lösung neutral	— 0,1 cal.	Summa
Krystallisation (3 Min.)	+ 0,6 „	+ 0,5 cal.

AsO_4H_3 + $Ba(OH)_2$ gelöst = AsO_4BaH (gallert.) + 27,8 cal.; kryst. + 28,4 cal.

Distrontiumphosphat. Die Reaction zeigt drei wohl unterschiedene Phasen; die letzte ist fast immer unvollständig:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $SrCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 11,4°

Gallertiger Niederschlag (1 bis 2 Min.), Flüssigkeit sauer	— 1,86 cal.	Summa
Zustandsänderung (9 Min.), Flüssigkeit sauer	+ 5,95 „	— 1,8 cal.
Krystallisation in Folge der Reaction (40 Min.) . . .	— 5,92 „	
PO_4H_3 gelöst + $Sr(OH)_2$ gelöst = PO_4SrH + H_2O	+ 25,2 „	

[1]) Compt. rend. 103, 1197.

Die erste Phase der Reaction entspricht der Bildung einer Mischung von Di- und Tristrontiumphosphat, die zweite der Umwandlung des colloidalen in krystallisirtes Trimetallphosphat; und die letzte Reaction der Wirkung des Trimetallphosphats auf das Monometallphosphat. — *Dimanganphosphat.* Der anfangs erhaltene gallertartige Niederschlag wandelt sich nur sehr langsam und unvollständig um:

PO_4Na_2H (1 Mol. = 6 Liter) + $MnCl_2$ (1 Mol. = 4 Liter) bei 10°

Gallertartiger Niederschlag (3 Min.) . . . . —3,41 cal.

Darauf folgt eine geringe Erhebung der Temperatur, die beginnende Krystallisation und Aenderung der Zusammensetzung andeutend. — *Monobaryumhypophosphat.* Mischt man eine Lösung von Mononatriumhypophosphat mit Chlorbaryum, so erhält man sofort einen gallertigen Niederschlag von Dibaryumhypophosphat und eine saure Lösung; nach einiger Zeit wird dieselbe neutral und gleichzeitig bildet sich krystallisirtes Monobaryumsalz:

PO_3NaH (1 Mol. = 12 Liter) + $\frac{BaCl_2}{2}$ (1/2 Mol. = 2 Liter) bei 10,5°

Gallertiger Niederschlag (2 Min.) . . . . 0 cal.
Umwandlung des Niederschlags und Krystallisation . . + 2,38 „
PO_3H_2 gelöst + $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ gelöst = $PO_3\frac{Ba}{2}H + H_2O$ . . + 17,6 „

Diese Beispiele zeigen zur Genüge die Complicirtheit dieser Reactionen und die Schwierigkeit, zu einem gut definirten Product zu gelangen. Zur Bestimmung der *Verbindungswärme* der Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate etc. wendet Er daher nicht die directe Verbindung des Oxyds mit der Säure, sondern die Lösung des Salzes in verdünnter Salzsäure und die entgegengesetzte Reaction der Säure auf das Metallchlorid an.

H. Grandeau [1]) hat Seine [2]) Untersuchungen über die Einwirkung des schmelzenden Kaliumsulfats auf *Metallphosphate* ausführlicher mitgetheilt. Es sind noch die Eigenschaften der erhaltenen Producte nachzutragen. *Calcium-Kaliumphosphat*,

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 8, 193. — [2]) JB. f. 1885, 435.

$CaKPO_4$. Weifses Pulver, aus kleinen dendritischen Krystallen gebildet. *Magnesium-Kaliumphosphat*, $MgKPO_4$. Weifses Pulver, aus spitzigen durchsichtigen zu Gruppen vereinigten Krystallen bestehend. *Zink-Kaliumphosphat*, $ZnKPO_4$. Kleine, spitzige undeutliche Krystalle. *Cadmium-Kaliumphosphat*, $CdKPO_4$. Sehr kleine, spitzige, strahlig zu kugeligen Massen vereinigte Krystalle. *Baryum-Kaliumphosphat* liefs sich bei Silberschmelzhitze nicht erhalten, man erhält stets ein Gemenge von Baryumsulfat und Kaliumphosphat. Erhitzt man jedoch bis gegen 1500°, so bildet sich ein unlösliches Doppelphosphat, das jedoch immer noch mit einer beträchtlichen Menge Baryumsulfat vermischt ist. *Strontium-Kaliumphosphat*, $SrKPO_4$, erhält man auch nur bei sehr hoher Temperatur als ein undeutlich krystallinisches, weifses Pulver. Das *Aluminium-Kaliumphosphat*, das man auf diesem Wege bereitet, besitzt eine wechselnde Zusammensetzung. Bei sehr hoher Temperatur krystallisirt reine Thonerde (Korund). *Beryllium-Kaliumphosphat*, $BeKPO_4$, zeigt kleine glänzende prismatische Nadeln des orthorhombischen Systems. Bei der Maximaltemperatur entsteht krystallisirtes *Berylliumoxyd* in hexagonalen Blättchen. Ein *Eisenoxyd-Kaliumphosphat* konnte nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden. *Nickel-Kaliumphosphat* erhält man auch nur mit Nickeloxydul gemengt. *Kobalt-Kaliumphosphat*, $CoKPO_4$, ist ein glänzend blaues Pulver, aus spitzigen Krystallen oder aus Blättchen bestehend. *Kupfer-Kaliumphosphat* bildet sich als ein, aus unregelmäfsigen Blättchen bestehendes blaugrünes Pulver, das mehr Phosphorsäure und weniger Kali enthält, als der Formel $CuKPO_4$ entspricht; *Mangan-Kaliumphosphat*, $MnKPO_4$, als hellrothes Pulver, aus kleinen spitzigen durchsichtigen Kryställchen bestehend. Das *Chromoxyd-Kaliumphosphat* ist sehr schwer zu erhalten. Das hellviolette, aus dendritischen Kryställchen bestehende Pulver scheint eine Mischung des Doppelsalzes $Cr_2K_3(PO_4)_3$ mit dem ursprünglichen Phosphat zu sein. *Uranyloxyd-Kaliumphosphat*, UO_2KPO_4, ist ein hellgelbes, wie Schwefelblumen aussehendes Pulver, aus äufserst kleinen, bald tafelförmigen, bald länglichen mehr oder weniger unregelmäfsigen Krystallen bestehend. Bei einer höheren Temperatur entsteht

Kaliumuranat und bei der Maximaltemperatur mehr oder weniger reines Uranoxyd. *Ceriumphosphat*, $Ce_2(PO_4)_2$, zeigt schön grünlichgelbe Nadeln, resp. schiefe Prismen mit rhombischer Grundfläche. Spec. Gew. 5,22 bei 14°. *Didymphosphat*, $Di_2(PO_4)_2$, bildet schöne rothe Nadeln, isomorph mit der Cerverbindung. *Lanthanphosphat*, $La_2(PO_4)_2$, besteht aus schillernden Nadeln vom gleichen Habitus wie die vorhergehenden.

A. Joly und A. Dufet[1]) haben ein *neues Mononatriumphosphat* und *-arseniat* dargestellt. Concentrirt man eine Lösung des Mononatriumphosphats bis zu einem specifischen Gewichte von 1,5 und läfst erkalten, so scheiden sich octaëdrische Krystalle aus, welche doppelt so viel Wasser enthalten als das Salz von Mitscherlich. Ihre Zusammensetzung ist $NaH_2PO_4 . 2H_2O$. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, und die Löslichkeit wächst rasch mit der Temperatur. Die Ausscheidung der Krystalle erfolgt sofort, wenn die umgebende Temperatur unter +10° liegt. Bei +20° bleibt die Lösung leicht übersättigt. Gewöhnlich genügt jedoch eine Bewegung der Flüssigkeit, um die Abscheidung der Krystalle zu veranlassen. Die Krystalle des Dihydrats halten sich unverändert an der Luft, während die des Monohydrats sich trüben, indem sie oberflächlich in das wasserreichere Salz übergehen. Dieses letztere bildet sich auch, wenn man die zerriebenen Krystalle des Monohydrats mit Wasser befeuchtet. Die Krystalle des neuen Hydrats schmelzen gegen 60°. Im geschlossenen Gefäfs zersetzen sie sich bei 100° in Wasser und das Monohydrat, welches sich in Krystallen auszuscheiden beginnt. — Das *Mononatriumarseniat*, $NaH_2AsO_4 . 2H_2O$, erhält man beim Concentriren der Lösung auf 1,7 spec. Gew.; diese bleibt noch leichter als die obige übersättigt. Beim Berühren mit einem Krystall des Salzes scheidet es sich in ganz gleichen Octaëdern ab, wie das Phosphat; dieselben unterscheiden sich aber leicht dadurch, dafs sie an freier Luft verwittern. Die beiden Salze sind isomorph. Ihre Grundform ist ein rhombisches Prisma mit einem Winkel von 95° 6′, dem Axenverhältnifs $a : b = 1 : 1,1579$

---

[1]) Compt. rend. 102, 1391.

beim Phosphat; 94° 55′ und $a : b = 1 : 1{,}1818$ beim Arseniat. Die Dichte des Phosphats ist 1,915, die des Arseniats 2,320.

A. Joly [1]) hat die *Phosphate* und *Arseniate* des *Silbers* näher untersucht. Das *Trisilberphosphat*, Ag_3PO_4, ist amorph; es löst sich leicht schon in der Kälte, noch besser in der Wärme in Phosphorsäure. Die Menge des aufgelösten Salzes hängt bei gleicher Temperatur von dem Gehalte an Säure ab, und steigt bei gleicher Concentration mit Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von Phosphorsäure mit weniger als 38 Proc. P_2O_5 und bei 80° mit Silberphosphat gesättigt, scheidet beim Erkalten hellgelbe Krystalle des Trisilberphosphats ab. Die Mutterlauge giebt keine feste Ausscheidung mehr, nimmt aber aufs Neue amorphes Triphosphat auf und scheidet es beim Erkalten wieder krystallisirt ab. Enthält die Phosphorsäure mehr als 40 Proc. Anhydrid, so fallen beim Erkalten farblose Krystalle des *Disilberphosphats*, Ag_2HPO_4, aus, welche von einem hexagonalen Prisma sich ableiten, und gewöhnlich in der Form langer vereinigter, in eine rhomboëdrische Spitze endigender Prismen auftreten. In Berührung mit Wasser oder Alkohol färben sich diese Krystalle sofort gelb, indem sie sich in Trisilberphosphat und freie Phosphorsäure zersetzen. Aether verändert sie dagegen nicht, und man kann sie daher mittelst dieses Lösungsmittels von der überschüssigen Phosphorsäure befreien. Zwischen 110 und 150° verlieren die Krystalle ihr Constitutionswasser und gehen in Pyrophosphat über, das sich durch Wasser nicht mehr gelb färbt. Das *Trisilberarseniat*, Ag_3AsO_4, löst sich viel leichter in der freien Arsensäure als das Phosphat. Enthält dieselbe weniger als 70 Proc. As_2O_5, so setzen sich aus der bei 80° gesättigten Säure schwarze, undurchsichtige, sehr glänzende Krystalle des Trisilberarseniats, aus Dodecaëdern bestehend, ab. Löst man das gefällte Arseniat in einer Säure, $AsO_4H_3 . H_2O$, so erhält man weifse Krystalle des *Mono-Silberarseniats*. Dieselben werden leicht in meſsbarer Form erhalten. Nach den Messungen von Dufet sind es schiefrhombische Prismen. Eine Spur von Wasser genügt, um

[1]) Compt. rend. 103, 1071.

sie in Trisilberarseniat und freie Säure zu zersetzen. Wenig über 100° verlieren sie ihr Wasser und gehen in amorphes weifses Metaarseniat über, das sehr langsam das Wasser wieder aufnimmt. Ehe sie jedoch alles Wasser abgeben, erleiden sie eine sonderbare Veränderung; erhitzt man sie rasch, so nehmen sie eine lebhafte rothe Färbung an, was der Umwandlung des Salzes in freie Arsensäure und *Disilberarseniat* zugeschrieben werden mufs, denn setzt man zu der Lösung, die beim Erkalten die weifsen Krystalle des Monosilberarseniats absetzen würde, noch mehr Silberarseniat und hält die Lösung einige Zeit unter 100°, so scheiden sich orangerothe Kryställchen ab, welche unter dem Mikroskop aus hexagonalen Prismen mit rhomboëdrischer Spitze bestehend sich erweisen. Diese Art der Bildung zeigt, dafs man es wahrscheinlich mit einer intermediären Verbindung zwischen dem Tri- und Monosilberarseniat zu thun hat. Leider lassen sich die Kryställchen nicht so rein erhalten, um dies durch die Analyse nachweisen zu können.

F. Isambert[1]) machte Angaben über das *Phosphorpentasulfid.* Setzt man eine Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so trübt sich dieselbe nach einiger Zeit; es scheidet sich ein gelblichweifses Pulver ab, welches sich nach einem Jahre in undeutliche Krystalle verwandelt, welche erst bei sehr hoher Temperatur destilliren und aus Phosphorpentasulfid bestehen. Bemerkenswerth ist dabei, dafs diese Bildung des Pentasulfids unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet, auch wenn ein Ueberschufs von Phosphor zugegen ist. Den Siedepunkt bestimmte Er zu 520°, die Dampfdichte zu 8,0 bei einer dem Erweichungspunkte des Glases nahekommenden Temperatur. — Das *Phosphortrisulfid*, P_2S_3, welches Er durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor und Schwefel darstellte, und welches Er durch langsames Erkalten des destillirten Productes in zarten Nadeln ähnlich den Schwefelkrystallen erhielt, siedet gegen 490°. Die Dampfdichte wurde

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1386.

variabel gefunden: 10,2 bei höherer, 12,0 bei niederer Temperatur, was dem Molekulargewichte P_4S_6 entspricht.

A. L. Stern[1]) hat die Einwirkung des *Broms auf Phosphortrichlorid*[2]) näher untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Wird Brom zu Phosphortrichlorid hinzugesetzt, so vereinigen sich zwei Atome Brom mit einem Molekül des Chlorids; wird mehr Brom hinzugefügt, so wird noch ein Atom Chlor durch Brom ersetzt und es bildet sich die Verbindung PCl_2Br_3. Setzt man noch mehr Brom hinzu, so vereinigt sich dasselbe zum Theil mit diesem Product und es entsteht der Körper PCl_2Br_5. Bei niederer Temperatur kann sogar noch mehr Brom damit in Verbindung treten. Die Anzahl der Halogenatome, welche mit einem Atom Phosphor sich verbinden können, hängt von der Temperatur ab. Bei 13 bis 15° kann sich ein Atom Phosphor bei Gegenwart von 15 Atomen Halogen nur mit 7 derselben verbinden, während unterhalb 10°, wenn nur 11 Halogenatome zugegen sind, 10 davon von dem Phosphor zu einer über 10° dissociirbaren Verbindung vereinigt werden. Alles Chlor des Trichlorids kann durch Brom, selbst wenn es monatelang in grofsem Ueberschufs damit in Berührung ist, nicht ersetzt werden. Fügt man jedoch eine kleine Menge Jod hinzu, so wird eine viel gröfsere Quantität des Chlors displacirt.

H. Moissan[3]) machte noch einige weitere Angaben über das *Phosphorpentafluorid*[4]). Beim Hindurchschlagen schwacher elektrischer Funken wird das Gas, wie schon Thorpe[5]) fand, nicht zersetzt. Durch Funken jedoch von 15 bis 20 cm Länge tritt Zersetzung ein. Die Glasröhre läuft an, das absperrende Quecksilber verliert seinen Glanz und das Volumen des Gases vermindert sich. Unter dem Einflusse der mächtigen Inductionsfunken zersetzt es sich in *Phosphortrifluorid* und Fluor und das letztere verbindet sich mit dem Silicium des Glases zu *Sili-*

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 815. — [2]) Vergl. Gladstone, JB. f. 1849, 243; Wichelhaus, JB. f. 1868, 148; Friedel u. Ladenburg, JB. f. 1867, 569; Michaelis, JB. f. 1872, 198, 200; Prinvault, JB. f. 1872, 199; Geuther, JB. f. 1876, 204. — [3]) Compt. rend. 103, 1257. — [4]) JB. f. 1885, 442; f. 1884, 362. — [5]) JB. f. 1876, 207.

ciumfluorid. Wird das Phosphorpentafluorid mit überschüssigem Phosphordampf zur Rothgluth erhitzt, so bildet sich kein Phosphortrifluorid, während bekanntlich das Phosphorpentachlorid auf diese Weise in Trichlorid verwandelt wird. Schwefeldämpfe und Jod sind gleichfalls ohne Einwirkung. In Glasgefäfsen, bei Gegenwart einer Spur Feuchtigkeit aufbewahrt, greift es langsam das Glas an, es verwandelt sich in Siliciumfluorid und *Phosphoroxyfluorid*, während die Alkalien des Glases einen Theil des Phosphors als Phosphate oder Fluorphosphate binden. Es ist deshalb sehr schwer, das Phosphorpentafluorid längere Zeit aufzubewahren. Zur Analyse läfst man entweder eine in einem Platinmafse abgemessene Menge des Pentafluorids von Kalilauge aufnehmen, fällt die Lösung in einem Platintiegel mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat und ermittelt in dem Niederschlage die Phosphorsäure in bekannter Weise, oder man mifst das Phosphorpentafluorid in einer Glasröhre ab, läfst es von der Kalilauge absorbiren, dampft die Lösung, mit etwas reiner Kieselsäure versetzt, zur Trockne ab, erhitzt die Salzmasse mit concentrirter Schwefelsäure, bis die weifsen Dämpfe der letzteren auftreten, löst den Rückstand in Wasser auf und fällt die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat.

Derselbe[1]) hat die Einwirkung der *Phosphorfluoride auf erhitztes Platin* näher untersucht. Erhitzt man in einer Platinröhre befindlichen Platinschwamm in einem Strome von *Phosphortrifluorid*, so wird das letztere vollständig absorbirt, wenn der Gasstrom langsam hindurchgeführt wird. Unterhält man jedoch einen raschen Gasstrom, so entsteht ein an der Luft rauchendes Gasgemisch, welches eine kleine Menge Phosphorpentafluorid enthält, was andeutet, dafs eine kleine in Freiheit gesetzte Menge Fluor sich mit dem überschüssigen Trifluorid verbunden hat. Das erhaltene Gasgemisch zeigt einige besondere Reactionen. Es macht Jod aus Jodkalium frei und greift Quecksilber wie Glas an. Werden dieselben Versuche mit Phosphorpentafluorid wiederholt, so zeigen sich ganz analoge Resultate.

---

[1]) Compt. rend. 102, 763.

Er hält es daher für wahrscheinlich, dafs bei dieser Zersetzung der Phosphorfluoride durch Platin freies Fluor entstanden sei. Das Platin hält jedoch, wie man sich leicht überzeugen kann, nicht allein den Phosphor, sondern auch das Fluor zurück.

Nach A. Guntz[1]) wird das *Fluorblei* durch alle Chloride der Nichtmetalle, wie *Chlorkohlenstoff*, *Chlorschwefel*, *Chlorphosphor*, *Phosphoroxychlorid* etc., unter Bildung von Chlorblei und eines entsprechenden Fluorids zersetzt. Die Methode eignet sich namentlich zur Darstellung des *Phosphoroxyfluorids*.

Coloriano[2]) hat verschiedene *krystallisirte Arseniate* dargestellt. Durch Erhitzen von gefälltem *Nickelarseniat* mit Wasser auf 235 bis 260° wird ein Theil krystallisirt erhalten und kann von noch unverändertem amorphem Salz durch Schlämmen befreit werden. Jenes zeigt hellgrüne, hexagonale, häufig sternförmig gruppirte Prismen von der Zusammensetzung $AsO_4Ni(NiOH)$; sie sind sehr hart und werden schwierig von Säuren und Alkalien angegriffen. Dasselbe Arseniat entsteht auch beim Erhitzen von Nickelcarbonat mit Arsensäure. Erhitzt man die bei der Digestion von Nickelcarbonat mit Arsensäure entstehende Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf 225 bis 240°, so erhält man zwei Arten von Krystallen: leichtere, obenschwimmende, sehr feine hellgrüne Nadeln, $2\,As_2O_5 . 5\,NiO . 3\,H_2O$, und schwerere, dunkler gefärbte, apfelgrüne, hexagonale Blättchen, $As_2O_5 . 3\,NiO . 2\,H_2O$. Erhitzt man auf 240 bis 265°, so bildet sich eine andere Verbindung in linsenförmigen Krystallen. Erhitzt man die auf analoge Weise erhaltene Lösung des sauren *Kobaltarseniats* auf 235°, so erhält man hellrosenrothe Nadeln, $2\,As_2O_5 . 5\,CoO . 3\,H_2O$. Bringt man eine Lösung von überschüssigem Kobaltnitrat mit Trinatriumarseniat auf 180°, so entsteht das basische Salz, $AsO_4Co(CoOH)$, in rhombischen, blauen und violettrothen Dichroismus zeigenden Prismen. Das saure *Cadmiumarseniat*, $AsO_4CdH . H_2O = As_2O_5 . 2\,CdO . 3\,H_2O$, erhält man bei der Einwirkung von Arsensäure auf metallisches Cadmium

---

1) Compt. rend. 103, 58. — 2) Bull. soc. chim. [2] 45, 241, 709; Compt. rend. 103, 273.

auf 200° und Kochen der hierbei resultirenden Lösung mit Wasser als eine in weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung. Normales *Aluminiumarseniat*, $(AsO_4)_2Al_2$, gewinnt man beim Erhitzen von Aluminiumsulfat mit Trinatriumarseniat auf 200° in dicken verlängerten Linsen, welche in der Richtung der grofsen Axe an den Enden zugespitzt sind. Normales *Mercuroarseniat* wird erhalten beim Erhitzen von metallischem Quecksilber mit Arsensäurelösung auf 230°. Es bildet rhombische Prismen, welche einen bemerkenswerthen Dichroismus zeigen. Durch Einwirkung von Arsensäure auf metallisches *Zink* wird eine Lösung erhalten, welche beim Verdünnen mit Wasser und Aufkochen einen weifsen gallertartigen Niederschlag bildet, der durch die längere Einwirkung des Wassers sich in eine gut krystallisirbare Verbindung umwandelt. Ihre Zusammensetzung entspricht dem *Dizinkarseniat*, $As_2O_5 . 2ZnO . 3H_2O$. Es krystallisirt in ortho- oder klinorhombischen Prismen und ist identisch mit der von Debray[1]) durch Digestion der mittelst Zinksulfat und Ammoniumarseniat erhaltenen Fällung mit Wasser und der von Demel[2]) durch Behandeln von Zinkcarbonat mit Arsensäure dargestellten Verbindung. Die von Demel beobachtete Zersetzung mit Wasser unter Bildung eines basischen Salzes, $3As_2O_5 . 5ZnO . 5H_2O$, konnte Er jedoch nicht beobachten. In der Kälte wirkt das Wasser nicht merkbar ein. Bei längerem Kochen mit viel überschüssigem Wasser erhielt Er das schon von Friedel[3]) dargestellte, in Prismen mit aufgesetzten Pyramiden krystallisirende Salz von der Zusammensetzung des natürlich vorkommenden *Adamins*, $As_2O_5 . 4ZnO . H_2O$. Behandelt man die bei der Digestion von Mangancarbonat mit Arsensäurelösung resultirende Flüssigkeit mit kochendem Wasser in der Siedehitze, so scheidet sich zunächst ein gallertartiger Niederschlag ab, der sich rasch in eine gut krystallisirte Verbindung $As_2O_5 . 2MnO . 3H_2O$ umwandelt, die bei längerem Kochen mit Wasser in prismatische Krystalle eines *basischen Manganarseniats*, $2As_2O_5 . 5MnO . 5H_2O$, übergeht. Erhitzt man die Verbindung $As_2O_5 . 2MnO . 3H_2O$ mit Wasser im zuge-

---

1) JB. f. 1864, 131. — 2) JB. f. 1879, 273, 274. — 3) JB. f. 1866, 949.

schmolzenen Rohre auf 150°, so erhält man einen krystallisirten Körper $2 As_2O_5 . 5 MnO . 2 H_2O$, d. h. ein Salz, das 3 Mol. Wasser weniger enthält als das vorhergehende. Das *neutrale Manganarseniat*, $As_2O_5 . 3 MnO . H_2O$, erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Mangansulfat mit Trinatriumarseniat auf 175°. Es bildet feine kastanienbraune Nadeln. — Das saure *Kupferarseniat*, $A_2O_5 . 2 CuO . 3 H_2O$, das man beim Stehenlassen der durch Digeriren von Kupfercarbonat mit Arsensäurelösung erhaltenen Flüssigkeit in hellblauen glänzenden Blättchen abgeschieden erhält, wandelt sich beim Kochen mit Wasser in eine basischere, dem Adamin entsprechende Verbindung $As_2O_5 . 4 CuO . H_2O$ um, welche in olivfarbigen Octaëdern des Olivenits krystallisirt.

Durch Erhitzen von metallischem Kupfer mit Arsensäurelösung auf 180 bis 200° hat Derselbe [1]) ein *Kupferarseniat*, $As_2O_5 . 3 CuO$, in dünnen Blättchen oder Prismen erhalten.

Ch. Blarez [2]) hat die *Neutralisationswärme* der *Arsensäure durch Kalk- und Strontianwasser* bestimmt. Dieselbe beträgt auf 1 Mol. Arsensäure

für	das	1.	Aequivalent	Kalk	14,5,	Strontian	14,17
„	„	2.	„	„	12,5,	„	12,33
„	„	3.	„	„	2,52,	„	3,88
„	„	4.	„	„	0,28,	„	1,03
„	„	5.	„	„	0,25,	„	1,03

Wird der Niederschlag bis zur Neutralität der filtrirten Flüssigkeit gewaschen, so besitzt der Rückstand die Zusammensetzung eines Trimetallarseniats. Diese leichte *Dissociation* der basischen *Kalk-* und *Strontianarseniate* unterscheidet diese Verbindungen von den unter gleichen Verhältnissen mit der Phosphorsäure gebildeten.

L. W. McCay [3]) erhielt reines *Arsenpentasulfid*, als Er die Lösung eines Alkaliarseniats stark mit Salzsäure ansäuerte, mit Schwefelwasserstoffgas sättigte und die dicht verschlossene Flasche

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 707. — [2]) Compt. rend. 103, 639. — [3]) Chem. News 54, 287.

eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzte. Der citrongelbe Niederschlag ist frei von Arsentrisulfid; er enthält nur etwas beigemengten Schwefel, welcher von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs stammt. Kocht man die Lösung vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs und wendet man zum Auffüllen der Flasche ausgekochtes Wasser an, so kann man auch diese Beimengung vermeiden. Dem Arsenpentasulfid wird durch Schwefelkohlenstoff kein Schwefel entzogen. Es löst sich vollkommen klar in Ammoniak ohne Abscheidung von Schwefel. Die ammoniakalische Lösung giebt, mit überschüssigem Silbernitrat geschüttelt, ein Filtrat, aus welchem Salpetersäure rothbraunes Silberarseniat fällt.

R. Schneider[1]) hat versucht, eine dem Wismuth- und Antimonjodsulfuret, BiJS und SbJS[2]), entsprechende *Arsenverbindung* durch Auflösen von Schwefelarsen in schmelzendem Jodarsen darzustellen, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Erhitzt man Dreifach-*Schwefelarsen* mit überschüssigem *Jodarsen*, so erfolgt zwar vollständige Lösung des Schwefelmetalls, aber die Lösung erstarrt zu einer vollkommen amorphen Masse. Auffallend ist, dafs schon eine relativ kleine Menge von Schwefelarsen das Jodarsen amorph erstarren macht. Diese Beobachtung erinnert an das Verhalten des Arsentrisulfids, auch dem Realgar, das für sich stets krystallinisch erstarrt, die Krystallisationstendenz zu nehmen[3]). Befriedigendere Resultate hatte Er früher[4]) mit Realgar erhalten. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Mol. *Realgar* und 2 At. Jod vorsichtig bei Luftabschlufs, so schmilzt die Masse, ohne dafs Joddampf auftritt, zu einer dunkelrubinrothen Flüssigkeit, die zu einer glasartigen amorphen Masse erstarrt. Da dieselbe bei ihrer Bildung kein Jod verliert, da sie ferner an Schwefelkohlenstoff kein Jod abgiebt, so mufs man annehmen, dafs sich das letztere mit den Elementen des Realgars verbunden hat und dafs man sie als *Arsenjodosulfuret*, AsJS, betrachten kann. Der amorphe Charakter, sowie die Thatsache, dafs man sie auch

---

[1]) J. prakt. Chem. [2] 34, 505. — [2]) R. Schneider, JB. f. 1860, 174 u. 179. — [3]) Hausmann, JB. f. 1850, 317. — [4]) JB. f. 1881, 197.

durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsentrijodid erhalten kann, macht es wahrscheinlich, dafs hier eine *Verbindung* $As_2S_3 . AsJ_3$ vorliegt. Die Verbindung bildet eine vollkommen amorphe glasige Masse von muscheligem Bruch und dunkelrubinrother bis rothbrauner Farbe. Sie erleidet bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung an der Luft. Bei 100° fängt sie an zu erweichen, darüber hinaus erhitzt, wird sie dünnflüssig und läfst sich bei noch höherer Temperatur destilliren, wobei eine partielle Zersetzung in Jodarsen und Schwefelarsen eintritt. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, an heifses Wasser giebt sie langsam Jodarsen ab. Von Salzsäure wird sie nur schwach und langsam angegriffen, etwas kräftiger von Salpetersäure und Königswasser, wobei Jod resp. Chlorjod auftritt. Von Kalilauge wie auch von Ammoniak wird sie leicht und vollständig gelöst unter Bildung von Jodkalium, Kaliumarsenit und -thioarsenit. Mit salpetersaurem Silberoxyd, schneller mit einer ammoniakalischen Lösung desselben, wird es in Jodsilber, Schwefelsilber und arsenigsaures Silber zerlegt. — Einen anderen Verlauf nimmt die Reaction, wenn man eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf *Realgar* wirken läfst. Um das letztere völlig zum Verschwinden zu bringen, gebraucht man auf 1 Mol. nahezu 6 At. Jod. Ueberläfst man die so erhaltene Lösung der Verdunstung, so erhält man zuerst Krystallisationen von Jodarsen, während zuletzt zahlreiche, zu büschelförmigen Gruppen vereinigte Schwefelkrystalle abgeschieden werden. Die Einwirkung des Jods auf das Realgar vollzieht sich unter den oben angedeuteten Bedingungen nach der Gleichung $As_2S_2 + J_6 = 2 AsJ_3 + S_2$. Schliefslich bemerkt Er noch, dafs dieselbe Zersetzung auch stattfindet, wenn man Realgar und Jod im Verhältnifs von $As_2S_2 : 6 J$ zusammenschmilzt.

Fr. Rüdorff[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die von Emmet zuerst dargestellten, später von Harms[3]) und neuerdings von Schiff und Sestini[4]) untersuchten Verbindungen des *Arsen-*

---

[1]) Ber. 1886, 2668. — [2]) JB. f. 1885, 452. — [3]) JB. f. 1857, 354. — [4]) JB. f. 1885, 451.

trioxyds mit Jod-, Brom- und Chlorkalium ausführlicher mitgetheilt. Im krystallisirten Zustande erhält man dieselben, wenn man Kaliumarsenit in Wasser löst, durch die Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure leitet, erhitzt und das Halogenkalium zusetzt. Die Lösung läfst man in einer Krystallisirschale langsam erkalten, wobei sich die Verbindungen in an der Gefäfswand fest ansitzenden, glänzenden, spröden und harten Krystallen abscheiden. Die letzteren haben die Eigenschaft, Mutterlauge einzuschliefsen, und da dies auch bei den von Schiff und Sestini erhaltenen amorphen Niederschlägen der Fall ist, so erklärt sich der verschiedene Wassergehalt der Verbindungen. Beseitigt man jedoch diese Fehlerquelle und bringt den noch anhaftenden Alkaligehalt bei der Analyse in Abzug, so sind die Verbindungen wasserfrei. Die Zusammensetzung der *Jodkaliumverbindung* ist $KJ.2As_2O_3$, die der *Bromkaliumverbindung* $KBr.2As_2O_3$. Die *Chlorkaliumverbindung* $KCl.2As_2O_3$ ist etwas schwieriger darzustellen, da mit derselben leicht noch eine zweite Chlorverbindung, $KCl.As_2O_3$, herauskrystallisirt. Wenn man aber vorher die Kaliumarsenitlösung in der Siedehitze mit arseniger Säure sättigt und dann noch Kohlensäure durch die Lösung leitet, ehe man die Chlorkaliumlösung hinzufügt, so erhält man ein reines Präparat. Die zweite Verbindung erhält man leicht, wenn man durch eine Lösung von Kaliumarsenit so lange Kohlensäure leitet, bis der gröfste Theil des freien Alkali's gesättigt ist, und diese Lösung mit einer Chlorkaliumlösung von Zimmertemperatur vermischt, wobei sich ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag abscheidet, der sich beim mäfsigen Erwärmen in der Mutterlauge wieder löst und bei langsamem Erkalten in perlglänzenden Blättern herauskrystallisirt. Krystallisirt man diese Verbindungen aus Ammoniak um, so erhält man Krystalle, welche den ursprünglichen durchaus ähnlich sehen, in denen aber zum Theil das Kalium durch Ammonium ersetzt war. Sättigt man Ammoniakflüssigkeit mit *arseniger Säure* und löst *Jodammonium* darin auf, so erhält man Krystallkrusten von der Zusammensetzung $NH_4J.2As_2O_3$. Analog läfst sich auch die *Bromammoniumverbindung* $NH_4Br.2As_2O_3$ und die *Chlorammoniumverbindung* $NH_4Cl.2As_2O_3$ erhalten.

R. Anschütz und P. N. Evans[1]) haben beobachtet, dafs das *Antimonpentachlorid* unter vermindertem Druck ohne merkliche Zersetzung siedet. Der Siedepunkt des *Antimontrichlorids* liegt unter 23 mm Druck bei 113,5°, unter 14 mm bei 103°; der Siedepunkt des *Antimonpentachlorids* erheblich niedriger, unter 22 mm Druck bei 79°, unter 14 mm bei 68°.

A. Ditte[2]) hat die Einwirkung des Schwefelkaliums auf *Antimontrisulfid* näher untersucht. Behandelt man Antimonsulfür mit einer concentrirten Lösung von Einfach-Schwefelkalium, so löst sich viel davon auf und beim Eindampfen erhält man grofse, durchsichtige, schwach gelbliche octaëdrische Krystalle des Körpers $Sb_2S_3 . 2K_2S$. Kaltes Wasser zersetzt dieselben unter Wegnahme von Schwefelkalium und Bildung eines orange gefärbten Niederschlags. Nimmt man eine weniger concentrirte Lösung des Schwefelkaliums, so kann das obige Doppelsulfür sich nicht bilden; es entsteht aber eine an Schwefelalkali ärmere, in Wasser wenig lösliche Verbindung. Im Vacuum verdampft, setzt diese Lösung bald kleine, hellrothe, durchsichtige, prismatische Krystalle ab, von der Zusammensetzung $2Sb_2S_3 . K_2S . 3H_2O$. Dieses Doppelsulfür wird leicht durch das Licht verändert. Die Krystalle bräunen sich am Tageslicht und werden im Sonnenlicht oberflächlich schwarz. Schmilzt man in passenden Verhältnissen Schwefelantimon, Potasche und Schwefel zusammen, so erhält man eine Masse, die langsam erkaltet, beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser rothe durchsichtige Krystalle der Formel $Sb_2S_3 . K_2S$ zurückläfst, welche durch mehr Wasser zersetzt werden. Ohne eine Doppelverbindung zu geben, verändert das Schwefelkalium das Antimonsulfür auf bemerkenswerthe Weise. Bringt man zu rothem, in Wasser suspendirtem Antimonsulfür einige Tropfen Schwefelkaliumlösung, so verändert sich dessen Farbe nach und nach, es selbst verwandelt sich nach einigen Augenblicken in eine compacte, braunrothe, leberfarbige Gallerte, welche in überschüssigem Alkali mit gelber Farbe löslich ist. Setzt man nur

---

[1]) Ber. 1886, 1994; Chem. Soc. J. 49, 708. — [2]) Compt. rend. 102, 168, 212.

eine Spur von Schwefelkalium zu, so mufs man einige Minuten warten, ehe man die Umwandlung eintreten sieht, und es bedarf einiger Stunden, bis die Masse in eine kaum zusammenhängende Gallerte übergeht. Jede bei Ueberschufs von Schwefelantimon gebildete Lösung ist gelb gefärbt und wird durch Wasser zersetzt. Ein Ueberschufs des letzteren färbt sie mehr oder weniger tief roth; je nach der Concentration und nach einem gewissen Zeitraum, der von einigen Minuten bis 24 Stunden variiren kann, geht sie in eine durchsichtige, orange- bis carminroth gefärbte Gallerte über. Diese Umwandlung findet niemals statt, wenn das Schwefelkalium im Ueberschufs vorhanden war. Nimmt man in Wasser suspendirtes rothes Schwefelantimon und fügt einige Tropfen Schwefelkalium hinzu, so bildet sich ein weicher Teig, welcher roth wird. Setzt man nun mehr Schwefelkalium hinzu, um den gröfsten Theil des Schwefelantimons zu lösen, filtrirt und theilt die hellgelbe Flüssigkeit in vier Theile, so lassen sich folgende Beobachtungen machen: Der erste Theil in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, bleibt unverändert. Der zweite Theil, der Luft ausgesetzt, setzt bald einen orangerothen Niederschlag in feinen Nadeln des *Doppelsulfürs*, $2 Sb_2S_3 . K_2S$, ab, der sich in dem Mafse bildet, als der Sauerstoff das Schwefelkalium oxydirt. Der dritte Theil, mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, wird himbeerroth und gesteht nach einigen Secunden. Der vierte Theil, mit einem Tropfen Schwefelkalium versetzt und dann mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, färbt sich nicht, auch nach Tagen nicht, wenn man ihn im geschlossenen Gefäfse aufbewahrt. An der Luft oxydirt der Sauerstoff allmählich das überschüssige Schwefelalkali. Die Färbung tritt an der Oberfläche ein und schreitet durch die ganze Masse fort und endlich wird die Flüssigkeit roth und gelatinirt. Verdampft man die mit Schwefelantimon gesättigte und dann mit einigen Tropfen Schwefelkalium versetzte Lösung im Vacuum, so erhält man die Krystalle $2 Sb_2S_3 . K_2S . 3 H_2O$, bald frei, bald in Haufen gruppirt. Wenn in Folge der Verdampfung die Mutterlauge immer reicher an Schwefelkalium wird, so entstehen schliefslich die Krystalle $Sb_2S_3 . 2 K_2S$. Das Schwefelkalium kann,

wie man sieht, zur Bildung von *colloidalem Schwefelantimon* [1]) Veranlassung geben. Bringt man wasserhaltiges Schwefelantimon zu einer concentrirten und mit Schwefel gesättigten Lösung von Schwefelkalium, so löst sich das erstere und es scheiden sich gelbe Flocken ab, welche aus Schwefel bestehen, während gleichzeitig die Lösung ihre rothe Farbe verliert. Das Antimonsulfür zersetzt das Kaliumsulfid, indem sich das Doppelsalz mit dem Monosulfid bildet. Dieselben Doppelverbindungen lassen sich auch mit wasserfreiem Schwefelantimon erhalten.

Derselbe [2]) machte noch weitere Angaben über das Verhalten des *Schwefelantimons*. Das rothe gefällte Schwefelantimon löst sich in der Kälte in genügend concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher die Flüssigkeit sättigt. Zwischen Chlorantimon und Schwefelwasserstoff einerseits, Schwefelantimon und Salzsäure andererseits finden daher umgekehrte und reciproke Wirkungen statt, die zur Entstehung von *Chlorosulfiden*, *Chlorhydraten* etc. führen. Es tritt ein besonderer Gleichgewichtszustand ein, der durch Erwärmen oder Verdünnen der Lösung aufgehoben wird. Operirt man in der Wärme, so findet dasselbe statt, jedoch werden die Hydrate des Chlorwasserstoffs leichter dissociirt, da der Schwefelwasserstoff sich in geringerer Menge löst. Die Salzsäure ist bestrebt, das Sulfür zu zersetzen, der Schwefelwasserstoff, es wieder zu bilden; es tritt ein Moment ein, wo die Bedingungen der Temperatur solche werden, dafs der Schwefelwasserstoff nicht mehr entstehen kann, und man sieht dann das wasserfreie krystallisirte Schwefelantimon auftreten. Auch wenn man das amorphe gefällte Schwefelantimon mit verdünnter Salzsäure kocht, beobachtet man zunächst nur einen langsamen Angriff des Sulfürs unter Schwefelwasserstoffentwickelung. In dem Mafse, als sich die Lösung concentrirt, wird der Angriff erleichtert, und bald sieht man auch durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf das gelöste Antimonchlorür Krystalle von Schwefelantimon entstehen. Kocht man weiter, so concentrirt sich die Lösung immer mehr, die Gleichgewichtsbedingungen verändern

---

[1]) JB. f. 1883, 412. — [2]) Compt rend. **102**, 212.

sich jeden Augenblick, und da das amorphe Sulfür leichter angegriffen wird, als das krystallisirte, so giebt die umgekehrte Reaction immer mehr von letzterem, so dafs nach einiger Zeit der orangefarbige Niederschlag vollständig in das graue *krystallisirte Sulfür* verwandelt ist. Die Bildung dieser Krystalle tritt ein, wenn in der Lösung 54 g HCl im Liter enthalten sind. Mit Bromwasserstoffsäure erhält man ein analoges Resultat. — Schwefelsäure wirkt erst in stärkerer Concentration auf das amorphe Schwefelantimon ein, es zeigt sich eine wenig reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff und die von Peligot beschriebenen Sulfate beginnen sich zu bilden. Sobald aber der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff auf diese einwirken kann, stellt sich das Gleichgewicht her, und es beginnt, wie bei der Chlorwasserstoffsäure, die Abscheidung krystallisirten Schwefelantimons. — Das *specifische Gewicht des Schwefelantimons* ist etwas verschieden, je nach der Bereitungsweise. Das des natürlich vorkommenden, nicht ganz reinen schwankt zwischen 4,6 und 4,7, das des durch Zusammenschmelzen erhaltenen ist 4,892, das des auf nassem Wege dargestellten ist 5,012. Berechnet man dasselbe aus der Dichte der Bestandtheile (Sb = 6,72; S = 2,0), so findet man 4,0. Die Verbindung von Antimon und Schwefel ist daher von einer beträchtlichen Contraction begleitet, was mit der stark exothermischen Natur dieses Sulfürs übereinstimmt. Nach Fuchs[1]) soll das geschmolzene Schwefelantimon, in Wasser gegossen, amorph erstarren und ein orangerothes Pulver geben. Nach Seinen Beobachtungen hat jedoch das in Wasser gegossene Schwefelantimon dasselbe Aussehen, wie das krystallisirte und liefert ein fast schwarzes Pulver. Nur das specifische Gewicht ist etwas geringer, 4,17 bis 4,593. Bezüglich des rothen Antimonsulfürs giebt Er an, dafs es Ihm nicht gelingen konnte, dasselbe wasserfrei zu erhalten. Im trockenen Vacuum hält es immer noch 2 Mol. Wasser zurück, die es bei 100° verliert, indem es aber zugleich in das krystallisirte Sulfür übergeht.

Ch. Soret[2]) hat das specifische Gewicht des *Natriumsulfantimoniats* (Schlippe'sches Salz), $Na_3SbS_4 . 9H_2O$, bestimmt.

---

[1]) Pogg. Ann. 31, 578. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 468.

Sehr reine Krystalle hatten 1,864. Handelswaare von Schuchardt, weniger durchsichtig, 1,830. Das Mittel aus einer gröfseren Anzahl von Bestimmungen war 1,839; doch ist Er geneigt, der ersten Zahl eine gröfsere Genauigkeit beizulegen.

Cl. Winckler[1]) hat in dem *Argyrodit*, $3Ag_2S.GeS_2$, einem 1885 auf „Himmelsfürst Fundgrube" unweit Freiberg aufgefundenen Silbererz, ein neues, nicht metallisches Element, dem von Mendelejeff prognosticirten Ekasilicium des periodischen Gesetzes entsprechend, entdeckt und demselben den Namen *Germanium* beigelegt. Später machte Er[2]) ausführliche Angaben über das Vorkommen, Abscheidung und Eigenschaften desselben. Zur Abscheidung aus dem Argyrodit wird das möglichst fein zerriebene Material mit dem nämlichen Gewichte eines Gemenges von gleichen Theilen calcinirter Soda und Schwefelblumen innig gemengt und in einem hessischen Tiegel der Schmelzung bei mäfsiger Rothglühhitze unterworfen, wobei die Erhitzung anfänglich, damit kein Uebersteigen eintritt, sehr behutsam vorgenommen werden mufs. Ist alles eingetragen, so wird das Ganze noch eine Stunde im glühenden Flufs erhalten und der dünnflüssige Tiegelinhalt in einen vorgewärmten eisernen Mörser ausgegossen. Die Schmelze bestand nach dem Erkalten aus zwei Schichten, einem unteren, strahlig-krystallinischen, silber- und eisenreichen Stein und einer oberen Schicht von Natriumpolysulfid, das Germanium in wasserlöslicher Form enthaltend. Die Schmelze wurde in noch warmem Zustande gepulvert, mit Wasser ausgekocht, der Rückstand von Neuem mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen und wie oben behandelt, wodurch eine weitere Quantität Germanium in Lösung überging. Eine dritte Schmelzung giebt nur noch eine geringe Ausbeute an Germanium. Erhöht man von Anfang an den Soda-Schwefelzuschlag, so kann man mit einer Schmelzung auskommen, aber die flüssige Masse wirkt dann sehr angreifend auf den Tiegel ein. Die beim Auskochen der Schmelzen entstehende Schwefelnatriumlösung enthält neben Germanium nicht

---

[1]) Ber. 1886, 210. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 177; Monit. scientif. [3] **16**, 405; Chem. News **54**, 136.

unbeträchtliche Mengen *Arsen* und *Antimon*, welche man durch genaue Neutralisation der Schwefelnatriumlösung mit verdünnter Schwefelsäure zur Abscheidung bringt. Man läfst den aus Schwefel und den Sulfiden des Arsens und Antimons bestehenden Niederschlag absitzen, fällt aus der abgegossenen, weifslich getrübten Flüssigkeit das Germaniumsulfid durch reichlichen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den vollkommen weifsen, sehr voluminösen Niederschlag ab, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem und mit $^1/_4$ seines Vol. gesättigter Salzsäure versetztem Wasser, schliefslich mit 90 proc., vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Alkohol aus, röstet das weifse, lockere *Germaniumsulfid* bei niedriger Temperatur, erwärmt mit concentrirter Salpetersäure, und glüht nach dem Abrauchen des Säureüberschusses stark, wobei Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Den Rest der hartnäckig anhaftenden Schwefelsäure entfernt man durch wiederholtes Digeriren mit concentrirtem Ammoniak, Eintrocknen und Glühen. Man kann die Ausfällung des Germaniumsulfids auch durch stark überschüssige Schwefelsäure und die Auswaschung mit verdünnter schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelsäure bewirken. In diesem Falle braucht man den abgespülten Niederschlag nur abzudampfen, und die reichlich vorhandene Schwefelsäure abzurauchen, wobei das Sulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Oxyd übergeht, welches man nur noch mit Ammoniak zu glühen braucht. Diese Methode ist daher einfacher und bequemer als die erstgenannte. Dagegen scheint Schwefelsäure das Germaniumsulfid nicht so vollständig auszufällen, wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene *Germaniumoxyd* kann im Wasserstoffstrome reducirt werden. Für die Reduction gröfserer Mengen knetet man es mit 10 bis 15 Proc. Stärke zusammen und glüht in einem geschlossenen Porcellantiegel, den man in einen gröfseren mit Kohle ausgefütterten hessischen Tiegel eingesetzt hat. Man erhält so das *Germanium* als dunkelgraues Pulver, das man im Hempel'schen Gasofen unter Beigabe von Borax als Schmelzzuschlag leicht zum Regulus zusammenschmelzen kann. Ohne diesen Zuschlag schmilzt es schwer zusammen, auch

erleidet man leicht Verlust durch Verflüchtigung. Sein Schmelzpunkt liegt etwas niedriger, als der des Silbers, sein Verdampfungspunkt scheint nur wenig über seinem Schmelzpunkte zu liegen. Das geschmolzene Germanium erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Manchmal bilden sich ausgebildete reguläre Octaëder mit 3 bis 4 mm Kantenlänge. Es ist ungemein spröde und läfst sich daher auch nicht als Regulus von den Tiegelwänden oder der Boraxdecke ablösen, sondern zerklüftet und spaltet sich allenthalben. Es besitzt schönen Metallglanz, grauweifse Farbe, weifser als diejenige des Zirkoniums. Das specifische Gewicht ist nach Mann bei 20,4° gleich 5,469. Erhitzt man ein Stück Germanium auf der Kohle vor dem Löthrohr, so schmilzt es unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs und Bildung eines weifsen Beschlags zu einer glänzenden Kugel, welche in treibende Bewegung geräth, und beim Auffallen auf eine Papierunterlage, ähnlich dem Antimon, in viele kleine rotirende Kügelchen zerspringt. Auf Platinblech erhitzt, legirt es sich mit demselben. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht, von Königswasser leicht gelöst; Salpetersäure verwandelt es unter Stickoxydentwickelung in ein weifses Oxyd, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure. Concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung, mit schmelzendem Kalihydrat, sowie mit Salpeter und chlorsauren Salzen findet eine lebhafte Verpuffung statt. Das *Atomgewicht*, durch Titrirung des Chlors im Germaniumtetrachlorid nach Volhard's Methode ermittelt, ergab im Mittel Ge = 72,32, welches sowohl mit dem von Mendelejeff für das Ekasilicium berechneten, als auch mit dem von Lecoq de Boisbaudran aus der Wellenlänge der glänzendsten im Blau und Violett gelegenen Linien seines Funkenspectrums abgeleiteten übereinstimmt. Die *specifische Wärme* ist nach L. F. Nilson und O. Pettersson 0,0737 (im Wasserdampf), 0,0772 (im Nitrobenzol-), 0,0768 (im Diphenylamin-), 0,0757 (im Schwefeldampf), woraus sich die Atomwärme zu 5,33 bis 5,58 berechnet. Die specifische Wärme des *Germaniumoxyds* (s. u.) ergab 0,1293; Molekularwärme = 13,48, was mit den übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Dioxyden übereinstimmt. Die *Dampfdichte*bestimmung des Germaniumtetrachlorids ergab im

Diphenylamindampf 7,43, im Perrot'schen Ofen 7,44, während sich aus $GeCl_4$ 7,40 berechnet. Die Dampfdichte des Jodids ergab im Schwefeldampf 20,43 anstatt 20,02, im Perrot'schen Ofen in Folge eingetretener Dissociation einen zu niedrigen Werth. Das Funken*spectrum* zeigt nach Kobb als besonders hervortretend und meſsbar eine Linie im Orange, eine im Gelb, vier im Violett und 12 im Grün und Blau liegend. Von den Verbindungen des Germaniums sind bis jetzt zwei Oxyde, zwei Sulfide, zwei Chloride und ein Jodid näher untersucht. In der Flamme des Bunsen'schen Brenners zeigen sie weder eine Flammenfärbung noch sonst eine Spectralreaction. Gewisse wasserzersetzende Metalle fällen aus ihren Lösungen das Germanium als braunen leichten Schlamm. Das compacte Germanium oxydirt sich weder an feuchter noch trockener Luft, das pulverförmige, noch nicht geschmolzen gewesene, geräth dagegen schon beim Erhitzen an der Luft ins Glimmen, und glüht in einem Strom von Sauerstoff lebhaft fort, sich in die höchste Oxydationsstufe verwandelnd. — Das *Germaniumoxydul*, GeO, erhält man durch Zersetzen des Chlorürs mittelst Alkalien. Es bildet sich ein gelbrother Niederschlag des *Hydroxyduls*, $Ge(OH)_2$, der sich schwierig filtriren und auswaschen läſst, und beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in grauschwarzes Germaniumoxydul übergeht. Das Germaniumoxydul löst sich nicht merklich in verdünnter Schwefelsäure, leicht dagegen in Chlorwasserstoffsäure. Diese Lösung, welche Germaniumchlorür enthält, wird durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gelb, in der Wärme orangefarbig, durch Ferrocyankalium weiſs, durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt. Sie wirkt sehr stark reducirend. *Germaniumoxyd*, GeO_2, entsteht beim Verbrennen des Metalls oder Abrösten seines Sulfids, sowie beim Behandeln mit Salpetersäure. In reinem Zustande erhält man es auch beim Zersetzen seines Chlorids mit Wasser, wobei sich an der Berührungsstelle dicke weiſse Krusten abscheiden. Die Ausbeute ist jedoch wegen der Löslichkeit des Oxyds eine mangelhafte; es ist ein weiſses dichtes Pulver, vom specifischen Gewicht 4,703 bei 18°, vollkommen feuerbeständig und verträgt helle Glühhitze, ohne Gewichtsabnahme zu erleiden. Schüttelt

man das Oxyd mit Wasser, so setzt es sich zuerst rasch ab, und man erhält eine klare Lösung. Setzt man aber das Schütteln fort, so erfolgt die Klärung immer langsamer, und es entsteht schliefslich eine weifse Milch. Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so wird sie klar, bleibt auch beim Wiedererkalten klar, indem vielleicht beim Erhitzen eine löslichere Modification entsteht. Der Geschmack der Lösung ist wenig auffallend, haftet aber ziemlich lange an der Zunge; 1 Thl. Germaniumoxyd bedarf zur Lösung bei 20° 247,1 Thle., bei 100° 95,3 Thle. Wasser. Beim Verdunsten der letzteren bilden sich mikroskopisch kleine, anscheinend würfelförmige Krystalle, welche jedoch doppelbrechend sind. Durch Wasserstoff und Kohle wird das Oxyd bei mäfsiger Glühhitze reducirt, vor dem Löthrohr läfst es sich auf der Kohle in der Reductionsflamme gleichfalls in Metall überführen. In der Boraxperle löst es sich klar und farblos auf, in der Phosphorsalzperle ebenso, nur etwas schwieriger. Zusatz von Zinn bringt keine Veränderung hervor. Mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, färbt es sich nicht; mit Jodkalium und Schwefel erhitzt, entsteht kein gefärbter Beschlag. Die Löslichkeit in Säuren ist eine sehr geringe, doch sind Andeutungen, dafs es auch die Rolle einer Basis spielen kann, vorhanden. Sein eigentlicher Charakter ist der einer Säure; dafür spricht schon seine Löslichkeit in Alkalien. Ein Hydroxyd des Germaniums ist bis jetzt noch nicht erhalten worden. — *Germaniumsulfür*, GeS, wird erhalten, wenn man das Sulfid, mit überschüssigem Germanium gemengt, im Kohlensäurestrom zum Glühen erhitzt. Das Gemenge bedeckt sich dann mit flimmernden, grauschwarzen Krystallen, während das Glasrohr sich dicht an der erhitzten Stelle mit einem braunschwarzen Spiegel belegt, auf den der ganzen Rohrlänge nach die Ablagerung desselben rothbraunen Staubes folgt, dessen Bildung man auch beim Erhitzen des *Argyrodits* im Wasserstoffstrom beobachten kann. Besonders schön krystallisirt erhält man das Sulfür, wenn man Germaniumsulfid in einem langsamen regelmäfsigen Strom von Wasserstoff längere Zeit mäfsig glüht. Unter Entweichen von Schwefelwasserstoff entstehen derart prachtvolle dünne Tafeln, oder gefiederte Krystallgebilde, im auf-

fallenden Licht von fast metallischem Glanz und grauschwarzer Farbe, im durchfallenden Licht lebhaft roth oder gelbroth, vollkommen durchsichtig. Im Wasserstoffstrom stärker geglüht, verflüchtigt es sich zwar gröfstentheils, an der heifsesten Stelle bilden sich jedoch Octaëder von metallischem Germanium. In Kalilauge ist das Sulfür, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich; auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein an Antimonsulfür erinnernder, jedoch mehr rothbraun als orange gefärbter Niederschlag von amorphem Germaniumsulfür. Derselbe löst sich in concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorür und kann aus dieser Lösung wieder durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Auch in Schwefelammonium ist das amorphe, nicht aber das krystallisirte Sulfür löslich. Das gefällte Germaniumsulfür hat nach vollständigem Auswaschen grofse Neigung, in den *colloidalen* Zustand überzugehen, wobei eine bräunlichrothe, schwach opalisirende Flüssigkeit entsteht. Ein Theil Germaniumsulfür braucht 402,9 Theile Wasser zur Lösung.

Germaniumsulfid, GeS_2, erhält man am besten durch Fällen der Oxydlösung mittelst Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart überschüssiger Säure oder Zerlegung seiner Sulfosalze mit einer Säure als weifsen voluminösen Niederschlag, der sich weder mit Wasser oder Salzlösungen, sondern nur mit verdünnter, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Salzsäure oder Schwefelsäure auswaschen läfst. Zur Verdrängung der Säuren dient mit Schwefelwasserstoff gesättigter Alkohol und schliefslich Aether. Weifses, mildes, stark abfärbendes Pulver, welches von Wasser schwierig benetzt wird, sich aber im feuchten Zustande beträchtlich in Wasser löst. Ein Theil Germaniumsulfid bedarf 221,9 Theile Wasser. Die Lösung fällt diejenige mancher Schwermetalle mit folgenden Farben: Blei: orangeroth, bald braunroth, dann schwarz werdend; Quecksilber: braunschwarz; Silber: schwarz; Kupfer: braun, sich rasch schwärzend; Wismuth: rothbraun, rasch dunkelnd; Cadmium: weifs; Zinnchlorür: gelb, rasch orangeroth, dann rothbraun werdend; Zinnchlorid: gelb; Antimon: gelb; Arsen: gelb. Die Lösung des Germaniumsulfids unterliegt rasch der Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auch

das trockene, selbst geglühte Sulfid wird durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt und zeigt daher hepatischen Geruch. Noch energischer wirken Säuren auf das Sulfid ein. Beim Abdampfen mit Salzsäure erleidet man daher starken Verlust durch Verflüchtigung von Germaniumchlorid. Beim Rösten an der Luft wird es nur unvollständig oxydirt, es scheint sich ein zur Sinterung neigendes Oxydsulfid zu bilden. Beim Erhitzen im Wasserstoff geht es in Sulfür, später in Metall über. In Kalilauge löst es sich leicht; auch Ammoniak nimmt es leicht und reichlich auf; diese Lösungen werden durch Chlor, Brom, Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. — *Germaniumchlorür*, $GeCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Germanium oder dessen Sulfür als eine trübe, farblose Flüssigkeit, welche sich nach längerem Stehen klärt und dann ein farbloses, dünnes Liquidum darstellt, welches an der Luft stark raucht, Glasflächen beschlägt und Korkverschlüsse intensiv roth färbt. Der Siedepunkt liegt auffallender Weise schon bei 72°, also niedriger als der des Chlorids, so dafs möglicherweise die dem Silicochloroform entsprechende Verbindung $GeCl_3H$ vorliegt. Versetzt man es mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser, so scheidet sich unter Erhitzung ein weifser, dichter Niederschlag eines *Oxychlorids* ab. Setzt man mehr Wasser zu, so wird der Niederschlag gelb, und beim Kochen wird orange oder rothbraun gefärbtes Oxydul gebildet. Die Lösung des Chlorürs wirkt kräftig bleichend und zeigt reducirende Eigenschaften. — *Germaniumchlorid*, $GeCl_4$, entsteht durch directe Vereinigung des Metalls mit Chlor unter Feuererscheinung. Sehr rein erhält man es, wenn man Germanium mit dem achtfachen seines Gewichtes gut getrockneten Quecksilberchlorids mischt und das Gemenge der gelinden Erhitzung unterwirft. Farblose, dünne Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,887 bei 18°, erstarrt noch nicht bei — 20°, siedet bei 86°, dampft an der Luft, jedoch weniger stark als das Chlorür. In mangelhaft verschlossenen Gefäfsen setzen sich in der Nähe der Oberfläche wasserklare Krystalle ab, die wahrscheinlich ein Hydrat sind. Beim Eingiefsen in Wasser sinkt es zu Boden und unter starker Erwärmung tritt die Umwandlung in Oxyd ein. Sein Dampf mit



Wasserstoff gemengt, durch eine glühende Röhre geleitet, wird sehr unvollkommen zu Metall reducirt. — *Germaniumjodid*, GeJ_4, erhält man durch Umsetzung des Chlorids mit Jodkalium, besser durch directe Vereinigung der Elemente und wiederholtes Umsublimiren im Kohlensäurestrom. Es ist orangefarben, gelb, pulverförmig, zuweilen gelb krystallinisch, schmilzt bei 144° und scheint zwischen 350 und 400° zu sieden. Es verdampft bei 440° noch unzersetzt, bei 660° ist die Dissociation schon eine beträchtliche. Sein Dampf bildet beim Austritt an die Luft einen gelben Qualm. Er ist entzündlich und vermag, mit Luft gemengt, schwach zu verpuffen. Das Jodid ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer durch freies Jod braun gefärbten Flüssigkeit, die allmählich unter Verflüchtigung von Jod und Wasser zu weißem Oxyd eintrocknet. Durch Wasser wird es nur langsam zersetzt. — *Zur Erkennung und Bestimmung des Germaniums* bedient man sich am besten des weißen Sulfids.

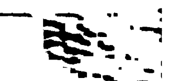
H. Dixon[1]) hatte früher[2]) nachgewiesen, daß ein sorgfältig getrocknetes Gemisch von *Kohlenoxyd und Sauerstoff* beim Hindurchschlagen elektrischer Funken nicht zur Explosion gebracht werden kann; daß dagegen die geringste Spur von Wasser oder einer anderen flüchtigen Wasserstoffverbindung sofort das Gemisch entzündbar macht. Er hat nun solche nicht entzündbare trockene Gemische von Kohlenoxyd und Sauerstoff mit verschiedenen Gasen und Dämpfen zusammengebracht, und in jedem Falle eine Entzündung constatirt, wenn das beigemengte Gas Wasserstoff enthielt (wie bei Seinen Versuchen mit H_2O, H_2S, C_2H_4, CO_2H_2, NH_3, C_5H_{12}, HCl), dagegen trat bei wasserstofffreien Dämpfen (SO_2, CS_2, CO_2, N_2O, C_2N_2, CCl_4) niemals Explosion ein. Während somit die Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs oder des Schwefels die Explosion herbeiführte, war die Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff ohne Einwirkung. Während Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff jeder für sich die Explosion verursachte, war die Gegenwart des Schwefelkohlenstoffs ohne Wirkung. Er schließt daraus, daß der Wasserdampf

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 94. — [2]) JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89.

oder solche Körper, welche Wasserdampf bilden können, eine specielle sauerstoffübertragende Wirkung ausüben, und dafs sich diese Wirkung durch die beiden Gleichungen $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$ wiedergeben läfst. Diese Ansicht steht im Widerspruch mit der von Traube[1]) ausgesprochenen Hypothese, welche die Zerlegung des Wasserdampfes durch Kohlenoxyd verwirft, und die katalytische Wirkung des Wassers durch die vorübergehende Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zu erklären versucht. Zur Unterstützung Seiner Anschauung hat Er eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die schon von Grove gemachte, aber unbeachtet gebliebene Entdeckung einer *Einwirkung des Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd* ergaben. In ein Eudiometer wurden zwei Platinspiralen eingeschmolzen. Bei dem ersten Versuche wurden die Spiralen durch einen galvanischen Strom nur so weit erwärmt, dafs sie im Dunkeln gerade noch unsichtbar waren. Das Volumen von Kohlenoxyd und Wasserdampf blieb ungeändert. Erhitzte Er dagegen die Spiralen bis zur dunkeln Rothgluth, so nahm das Volumen allmählich zu und erreichte schliefslich einen Gleichgewichtszustand. Auf Zusatz von etwas Kalilösung ging das Volumen wieder auf das ursprüngliche zurück. Diese Versuche zeigen, dass der Wasserdampf bei dunkler Rothgluth das Kohlenoxyd zu oxydiren beginnt. Wird in demselben Apparat ein trockenes Gemenge von *Wasserstoff und Kohlendioxyd* der Einwirkung des rothglühenden Platins unterworfen, so reducirt der Wasserstoff die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, das Volumen vermindert sich und es findet schliefslich auch ein Gleichgewichtszustand statt, welcher mit dem des vorhergehenden Versuchs zusammenfällt. Diese begrenzte Reduction der Kohlensäure durch Wasserstoff bestätigt das Bestehen der umgekehrten Reaction der Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf. Wird während des Versuchs mit Kohlenoxyd und Wasserdampf die gebildete Kohlensäure durch Kalihydrat fortwährend weggenommen, so gelingt die vollständige Oxydation des Kohlenoxyds und Bildung eines gleichen Volumens Wasserstoff.

---

[1]) JB. f. 1885, 367 und dieser Bericht S. 325 u. f.



Wird andererseits durch Phosphorsäureanhydrid die bei der Reduction von Kohlensäure durch Wasserstoff auftretende Feuchtigkeit immer wieder entfernt, so läfst sich schliefslich die gesammte Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduciren. Wird das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf der Einwirkung von Inductionsfunken ausgesetzt, so findet auch eine etwa 4 Proc. betragende Vergröfserung des Vol. statt, auf Zusatz von Kalihydrat tritt aber in Folge der Bildung von Ameisensäure eine Verminderung unter das ursprüngliche Volumen ein. Bei einem anderen Versuche, wobei kräftigere Funken zur Anwendung kamen, trat diese Bildung von Ameisensäure nicht mehr ein; eine Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff erfährt hierdurch rasch eine Contraction, und nach drei Stunden sind nur noch 6,4 Proc. der Kohlensäure unverändert übrig geblieben. Eine Spur von Formiat ist in der Lösung nachzuweisen. — Weitere Versuche erstreckten sich auf die *unvollständige Verbrennung des Kohlenoxyds* bei Gegenwart von Wasserdampf. Eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff, ungefähr im Verhältnifs 3 : 1, wurde zur Hälfte mit Wasserdampf von 52°, zur anderen Hälfte mit Dampf von 68° gesättigt und zur Explosion gebracht. Hierbei zeigte sich deutlich, dafs mit der Menge des Dampfes auch die Menge des oxydirten Kohlenoxydes wächst. Beim letzteren Versuche betrug die Menge der entstandenen Kohlensäure 10 Proc. mehr, als beim ersteren Versuche, was nur der gröfseren Menge Wasserdampf zugeschrieben werden konnte. Bezüglich der Traube'schen Hypothese (l. c.) hat Er allerdings auch constatiren können, dafs bei der Verbrennung des Kohlenoxyds kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd sich bilden, aber diese Thatsache hält Er dafür nicht beweisend, dafs das Kohlenoxyd durch das Wasserstoffhyperoxyd oxydirt worden sei. Man könnte z. B. auch die Thatsachen, dafs Ameisensäure entsteht, wenn ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlenoxyd durch den Inductionsfunken erhitzt werde, dafs Ameisensäure durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasserdampf oxydirt werde, und dafs endlich trockenes Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Ameisensäure explodire, dahin interpretiren, dafs die Oxydation des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Wasserdampf durch die

abwechselnde Bildung und Zersetzung der Ameisensäure entsprechend den Gleichungen, $CO + H_2O = HCOOH$ und $2HCOOH + O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$, vor sich gehe. Diese Interpretation ist jedoch nicht zulässig, da Er nachgewiesen hat, dafs bei starken elektrischen Funken oder rothglühendem Platindraht Ameisensäure nicht gebildet wird. — In dem zweiten Theil Seiner Abhandlung beleuchtete Er die von Traube (l. c.) aufgestellte Theorie der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff. Es ist allerdings richtig, dafs *Wasserstoffhyperoxyd* in beträchtlicher Menge gebildet wird, wenn eine Wasserstoffflamme auf eine Fläche kalten Wassers geleitet wird; aber auch die Flamme von reinem *Cyangas* erzeugt unter denselben Verhältnissen Wasserstoffhyperoxyd. Auch verbrennt Cyangas, welches sorgfältig über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, in Luft oder Sauerstoff, ohne die Anwesenheit von Wasserdampf. Das Auftreten des Wasserstoffhyperoxyds scheint daher der Wirkung der Wärme zugeschrieben werden zu müssen. Werden 10 ccm *Wasser* in einem Porcellantiegel durch heifsen Sand, ohne Anwendung einer Flamme, auf $^1/_5$ eingedampft, so giebt der Rückstand eine deutliche Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd. Ein durch lange Berührung mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff explodirt beim Ueberspringen des Funkens zwischen Platin-, Silber- und Aluminiumdrähten, welche zuvor von allen occludirten Gasen durch Ausglühen in Sauerstoff oder Wasserstoff bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid befreit worden waren. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs *Wasserstoff* und *Sauerstoff* sich direct zu Wasserdampf verbinden können. Dafür sprechen auch die von Ihm [1]) bestätigten Versuche von Berthelot und Vieille [2]), aus denen hervorgeht, dafs die Gröfse der Explosionswelle im Wasserstoff- und Sauerstoffgemisch mit der mittleren Geschwindigkeit der Dampfmoleküle correspondirt, und nicht mit derjenigen der Wasserstoffhyperoxydmoleküle oder einer dazwischen liegenden Geschwindigkeit. Damit hat die von Ihm aufgestellte Hypothese von der abwechselnden Reduction und

---

[1]) JB. f. 1884, 89. — [2]) JB. f. 1885, 177; f. 1884, 90; f. 1883, 150.

Oxydation, durch welche Er die Wirkung des Wasserdampfes auf Kohlenoxyd und Sauerstoff erklärte, eine thatsächliche Grundlage erhalten. Es wurde nachgewiesen, dafs sowohl Kohlenoxyd durch Wasserdampf unter Freiwerden von Wasserstoff oxydirt wird, als auch dafs Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, um Wasserdampf wieder zu bilden. Diese beiden Reactionen geben aber auch die beste Erklärung der bei der unvollständigen Verbrennung von *Wasserstoff-* und *Kohlenoxyd-Mischungen* beobachteten Erscheinungen. Aus Horstmann's[1]) und Seinen eigenen Versuchen über die Verbrennung solcher Gemische mit unzureichenden Sauerstoffmengen ergab sich, dafs bei einer Temperatur, bei welcher keine Condensation des Wasserdampfes stattfinden kann, und bei einem Druck, der gröfser ist, als der kritische Druck, das Product des Kohlenoxyds und der übrigbleibenden Wasserdampfmoleküle in einem constanten Verhältnifs zu dem Product der Kohlensäure und des übrigbleibenden Wasserstoffs steht, so lange der Sauerstoff weniger als die Hälfte des Wasserstoffs beträgt, d. h. in dem Verhältnifs $\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H} = 4$. Beträgt der Sauerstoff mehr als die Hälfte des Wasserstoffs, so wird das Verhältniss der beiden Producte, des sogenannten Affinitätscoefficienten, kleiner. Er weist nun darauf hin, dafs die Aenderung des Coefficienten, wenn der Sauerstoff gerade die Hälfte des Wasserstoffs beträgt, eine natürliche Folge der Hypothese sei, dafs das Kohlenoxyd durch die abwechselnde Reduction und Wiederbildung des Wasserdampfes oxydirt werde; dafs dieselbe aber durch Traube's Ansicht, nach welcher die abwechselnde Bildung und Reduction des Wasserstoffhyperoxyds die Oxydation veranlasse, keine Erklärung finde.

Nach H. E. Armstrong[2]) ist die Wechselwirkung zwischen *Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff* (s. o.) dem Vorgang in einer Grove'schen Gasbatterie zu vergleichen, d. h. der Wasserstoff wird nicht in dem gewöhnlichen Sinne des Wortes frei. In einer solchen Gasbatterie befindet sich verdünnte Schwefelsäure

[1]) JB. f. 1877, 22; f. 1879, 26. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 112.

in Contact mit Wasserstoff einerseits, Sauerstoff andererseits. Nimmt man an, dafs, ehe der Strom geschlossen wird, das System dem Schema $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} H_2SO_4 \\ H_2SO_4 \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}$, nachher dem Schema $\begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} SO_4H_2 \\ SO_4H_2 \end{matrix}$ entspricht, so kann man den Zustand vor und nach der Explosion eines Gemisches von Kohlenoxyd, Wasser- und Sauerstoff durch die entsprechenden Schemata $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ und $\begin{matrix} OH_2 \\ OH_2 \end{matrix}\Bigg| \begin{matrix} OCO \\ OCO \end{matrix}$ wiedergeben. Dixon [1]) und Er legen dem Wasser eine Zwischenrolle bei, aber während Dixon annimmt, dafs der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, und Wasserstoff frei wird, betrachtet Er die Oxydation des Kohlenoxyds durch den Sauerstoff des Wassers als abhängig von der gleichzeitigen Oxydation des Wasserstoffs des Wassers durch den freien Sauerstoff, so dafs der Wasserstoff in keinem Moment wirklich frei wird.

L. Meyer [2]) hat gleichfalls die Angabe von Dixon [3]), dafs *trockenes Kohlenoxyd mit Sauerstoff* nicht verbrenne, wiederholt geprüft. Wenn Er die Gase durch längere Berührung mit Phosphorsäureanhydrid vollständig trocknete, war dieses Gemisch durch die gewöhnlich benutzten Inductionsapparate nicht zu entzünden. Als jedoch durch die primäre Rolle eines Stöhrer'schen Inductionsapparats der Strom von vier grofsen Chromsäureelementen geleitet wurde, entzündete der Inductionsfunke das Gemisch bei einem Drucke von 443 mm. Bei einem zweiten Versuche war die erste unter einem Drucke von 275 mm bewirkte Explosion unvollständig; anhaltendes Durchschlagen brachte jedoch, nachdem der Druck auf 427 mm verstärkt war, eine allmähliche, aber vollständige Verbrennung des rückständigen Gases zu Stande. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den neuerdings von Dixon gemachten Beobachtungen, dafs durch Berührung mit einem glühenden Platindraht vollständige Verbrennung erzielt wird. Es hängt dies damit zusammen, dafs neben der Oxydation auch der umgekehrte

---

[1]) JB. f. 1884, 89 und die vorhergehende Mittheilung — [2]) Ber. 1886, 1099. — [3]) JB. f. 1882, 249; f. 1884, 89 und dieser Bericht S. 381.

Procefs, die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd und Sauerstoff, stattfindet. Welcher von beiden Processen überwiegt, hängt von der Natur des Funkens ab; je schwächer derselbe ist, desto mehr gewinnt die Reduction die Oberhand. Dadurch ist der etwas räthselhafte Vorgang völlig aufgeklärt. Das Kohlenoxyd ist im Stande, sich mit Sauerstoff zu verbinden, aber nur bei sehr *hoher Temperatur*. Die durch einen kräftigen Funken bewirkte Entzündung kann sich aber nur schwierig weiter verbreiten, da schon ein geringer Wärmeverlust die Abkühlung unter die Entzündungstemperatur bringt. Je verdünnter das Gasgemisch, desto gröfser ist relativ der Verlust an Wärme, daher die Nothwendigkeit eines sehr starken Funkens und einer nicht zu geringen Dichte des Gases, als Bedingung einer Explosion. Da sowohl die Entzündung des Wasserstoff-Knallgases, wie die Reduction des Wasserdampfes bei sehr viel niederen Temperaturen erfolgen, als die Entzündung des Kohlenoxyd-Knallgases, so verbrennt feuchtes oder mit Wasserstoff gemengtes Kohlenoxyd leichter als reines. Eine dem Wasserdampf gerade entgegengesetzte Wirkung übt das *Chlor* aus, indem es die Verbrennung des *Kohlenoxyds* verhindert. Eine für die *Thermochemie* wichtige Folgerung scheint aus der von Dixon gemachten Entdeckung hervorzugehen, nämlich die, dafs zur *Dissociation* der Sauerstoffmolekel O_2 eine viel stärkere Erhitzung erforderlich ist, als zur Dissociation der Molekel des Wassers, H_2O, denn der Umsatz $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ erfolgt bei niedrigerer Temperatur, als der analoge $CO + OO + CO = CO_2 + CO_2$. Für die Anhänger des Grundsatzes der maximalen Arbeit[1]) liegen hier recht unbequeme Thatsachen vor, denn der am schwierigsten zu erzeugende Umsatz liefert die gröfste Wärmemenge. Der chemische Umsatz ist eben ein wesentlich kinetischer Vorgang, dessen Wesen sich nur theilweise und einseitig in der begleitenden Wärmeentwickelung abspiegelt.

B. Blount[2]) hat durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit Borsäure *Calciumborat*, CaB_4O_7, in der Form einer harten

---

[1]) Berthelot, JB. f. 1875, 93. — [2]) Chem. News 54, 208.

glasigen Masse erhalten, welche an der Luft beständig ist, aber beim Digeriren mit Wasser zersetzt wird.

J. B. Mackintosh[1]) hat Versuche über die Einwirkung der *Fluorwasserstoffsäure auf Kieselsäure und Silicate* angestellt, und gefunden, dafs dieselbe z. B. auf Quarz viel langsamer einwirkt als auf Opal.

Metalle.

J. B. Cohen[2]) hat nachgewiesen, dafs reines metallisches *Natrium* von ganz trockenem Salzsäuregas sehr wenig angegriffen wird. Erst nach Wochen verliert es seinen Glanz und nimmt eine dunkelgraue bis violettgraue Farbe an, oder es wird an der Oberfläche schwarz wie Thierkohle, indem sich möglicherweise ein Subchlorid des Natriums bildet. *Aluminium* wird von absolut trockener Salzsäure gar nicht angegriffen, während bekanntlich feuchtes Salzsäuregas rasch auf dasselbe wirkt, und flüssige Salzsäure es leicht auflöst.

Nach H. C. Bolton[3]) erhält man die *Hyperoxyde des Kaliums und Natriums* leicht auf folgende, auch in der *Vorlesung* ausführbare Art. Man schmilzt in einer Proberöhre Salpeter, bis sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt, und läfst in das geschmolzene Nitrat kleine Kügelchen von Kalium hineinfallen. Das Metall verbrennt mit glänzendem Licht und bildet ein gelbes Hyperoxyd, welches allmählich in der geschmolzenen Masse untersinkt, und sich darin löst, dem Ganzen eine tiefrothe Farbe verleihend. Läfst man die Masse abkühlen und fest werden, so verschwindet die Färbung, erscheint jedoch beim Erwärmen aufs Neue. Bei Anwendung von Natriumnitrat und Natrium werden ähnliche Erscheinungen beobachtet, nur besitzt die Lösung des Hyperoxyds im Nitrat eine mehr gelblichrothe Farbe. Die Wir-

---

[1]) Chem. News 54, 102. — [2]) Chem. News 54, 305, Ausz. — [3]) Chem. News 53, 289; Monit. scientif. [3] 16, 1332.

kung des Natriums auf geschmolzenen Salpeter verursacht eine sehr intensive rotbraune Lösung. In allen Fällen verliert die Masse beim Erkalten ihre Farbe. Diese Reactionen stimmen mit den Angaben von Harcourt[1]) überein, nach welchen die Hyperoxyde der Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande eine dunkle schwarze Farbe besitzen. Die farblose Masse giebt mit Wasser eine stark alkalische Lösung, welche mit Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag erzeugt, der augenscheinlich aus einem Gemenge des blauen Hydroxyds und des gelben Hyperoxyds des Kupfers besteht. Analoge Versuche mit Kaliumchlorat zeigten, dafs hierbei sehr gefährliche Explosionen stattfinden können.

Chr. Göttig[2]) hat die Bildung *wasserhaltiger Natriumsulfide* mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Natronhydratlösungen näher untersucht und folgende Resultate erhalten. Durch Behandeln einer nicht zu verdünnten Lösung von Natronhydrat in hochprocentigem Alkohol mit Schwefelwasserstoff entsteht bei einem gewissen Grade der Sättigung mit diesem Gase zunächst die Verbindung $Na_2S.6H_2O$, darauf, wenn die Lösung wasserärmer geworden ist, $2Na_2S.11H_2O$ und unter Umständen $Na_2S.5H_2O$, welche bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs schnell wieder verschwinden. Diese Substanzen verlieren bei Berührung mit annähernd wasserfreiem Alkohol allmählich einen Theil des Krystallwassers, verwandeln sich dagegen in Alkohol von gröfserem Wassergehalt unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $Na_2S.9H_2O$. Aus hochprocentigem Alkohol umkrystallisirt, entsteht das Sulfuret $Na_2S.5H_2O$, aus wässerigem Alkohol dagegen das wasserreichere $Na_2S.9H_2O$. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine concentrirte Lösung von Natronhydrat in wasserreichem Alkohol bildet sich zuerst unter dem Einflusse der Zersetzungswärme das Hydrat $Na_2S.6H_2O$, später die Verbindung $Na_2S.9H_2O$.

Th. Rosenbladt[3]) hat *salpetrigsaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd* dargestellt.

---

[1]) JB. f. 1861, 169. — [2]) Journ. prakt. Chem. [2] 34, 229. — [3]) Ber. 1886, 2531.

Dieselben erhält man, wenn man salpetersaures Kobalt mit essigsaurem Natron versetzt, kocht, filtrirt, nach dem Abkühlen mit 20 Proc. Essigsäure versetzt und dann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natron zuträufelt, bis die Lösung eine Orangefarbe angenommen hat. Versetzt man jetzt die eine Hälfte mit einem Cäsiumsalz, die andere mit einem Rubidiumsalz, so erhält man citronengelbe, krystallinische Niederschläge, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Das *Cäsiumdoppelsalz*, $Co(NO_2)_3 . 3 CsNO_2 . H_2O$, löst sich in 20100 Thln. Wasser, das *Rubidiumdoppelsalz*, $Co(NO_2)_3 . 3 RbNO_2 . H_2O$, in 19800 Thln. Wasser. Auch *Thalliumnitrit* bildet mit salpetrigsaurem Kobaltoxyd ein Doppelsalz von zinnoberrother Farbe. Dasselbe ist krystallinisch und löst sich in 23810 Thln. Wasser von 17°.

H. v. Foullon[1]) machte über die Krystallform des Barythydrats und Zwillinge des Strontianhydrats Mittheilung. *Barythydrat.* Monosymmetrisch: $a : b : c = 0{,}999^0 : 1 : 1{,}2779$; $\beta = 98^0 56'$. Beobachtete Formen: 100, 010, 001, 012, 011, 021, 102, 101, 201, 104, 110, 111, 112, 113, $\bar{1}11$, $\bar{1}12$, $\bar{1}13$. *Strontianhydrat.* Tetragonal: $a : c = 1 : 0{,}6407$. Beobachtete Formen: 001, 111, selten 010.

De Forcrand[2]) machte einige Angaben über das *Dihydrat des Baryts*, $BaO . 2 H_2O$. Er hatte (dieser JB., organische Chemie) durch Auflösen von wasserfreiem Baryt in Methylalkohol zwei krystallisirbare Verbindungen, die eine $4 CH_3OH . 3 BaO$, durch Verdampfen in der Wärme (bei 135° im Wasserstoffstrome), die andere, $2 CH_3OH . BaO . 2 H_2O$, durch Verdampfen in der Kälte erhalten. Die letztere Verbindung geht jedoch nicht, wie anzunehmen war, beim Erhitzen auf 135° im Wasserstoffstrome in die erstere über, sondern es entweicht Methylalkohol, und es bleibt Barythydrat zurück, dem nur wenige Procente Methylalkohol anhängen. Läfst man, statt sie zu erhitzen, dieselbe einige Stunden im Vacuum in der Kälte stehen, so bleibt das *Dihydrat des Baryts*, $BaO . 2 H_2O$, zurück. Die Existenz eines solchen Hydrats ist zuletzt noch von

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 531. — [2]) Compt. rend. 103, 59.

Lescoeur[1]) angegeben worden. Da seine Bildungswärme sehr gering ist, so ist es begreiflich, warum man es nicht direct darstellen kann. Seine *Lösungswärme* beträgt + 4,34 cal. bei 12°, woraus man ableitet:

$$\frac{BaO}{2} \text{ (fest)} + H_2O \text{ (flüssig)} = \frac{BaO}{2} \cdot H_2O \text{ (fest)} + 9{,}66 \text{ cal.}$$
$$\frac{BaO}{2} \text{ „} + H_2O \text{ (fest)} = \frac{BaO}{2} \cdot H_2O \text{ „} + 8{,}23 \text{ „}$$
$$\frac{Ba}{2}OH \text{ (fest)} + \frac{H_2O}{2} \text{ (flüssig)} = \frac{BaO}{2} \cdot H_2O \text{ „} + 0{,}76 \text{ „}$$
$$\frac{Ba}{2}OH \text{ „} + \frac{H_2O}{2} \text{ (fest)} = \frac{BaO}{2} \cdot H_2O \text{ „} + 0{,}04 \text{ „}$$

Das Dihydrat löst sich in überschüssigem *Methylalkohol* bei 10° unter einer *Wärmeentbindung* von + 10,43 cal., was für die Reaction $^1/_2$ BaO (fest) + H_2O (flüssig) + CH_3OH (Ueberschufs) = $CH_3OH \cdot {}^1/_2 BaO \cdot H_2O$, gelöst in CH_3OH, die Zahl 20,09 ergiebt, die sehr nahe kommt der früher nach einer anderen Methode erhaltenen = + 20,39 cal. Aus diesen Thatsachen erklärt sich vollständig die Bildung der vier Verbindungen: $2\,CH_3OH \,.\, BaO \,.\, 2\,H_2O$; $4\,CH_3OH \,.\, 3\,BaO$; $BaO \,.\, 2\,H_2O$ und $BaO \,.\, H_2O$. Die erste dissociirt sich im festen Zustande unter Wegtritt von Methylalkohol trotz der höheren Bildungswärme, weil die Methylalkoholdämpfe immer weggeführt und sich bis zur vollständigen Zersetzung ohne Aufhören wieder bilden werden. Der Rückstand ist ein Dihydrat des Baryts, welches bei gewöhnlicher Temperatur fast keine Tension besitzt. Erhitzt man dagegen auf 135°, so bildet sich das Monohydrat, weil die Dissociationsspannung, die schon bei 100° 45 mm beträgt, bei 135° grofs genug ist, um die Hälfte des Wassers abzugeben. Fragt man sich, warum die methylalkoholische Lösung des Baryts beim Erhitzen die Verbindung $4\,CH_3OH \,.\, 3\,BaO$ und nicht auch Barythydrat erzeugt, so mufs man sich daran erinnern, dafs die in der Kälte mit Baryt gesättigte Methylalkohollösung beim Erhitzen die Krystalle absetzt. Der Niederschlag befindet sich von überschüssigem Methylalkohol umgeben; die Dissociationsbedingungen sind dadurch modificirt. Die Tension des Methylalkoholdampfes

[1]) JB. f. 1883, 347.

in der Verbindung tritt zurück, die des Wassers wird dagegen vorherrschend, besonders wenn man berücksichtigt, daſs beim Vermischen von Methylalkohol und Wasser Wärme entwickelt wird. Diese Umstände erklären die Möglichkeit zweier Reactionen, welche einander entgegenzustehen scheinen.

Nach G. Wyrouboff [1]) ist die Krystallform des krystallisirten *Chlorbaryums*, $BaCl_2 . 2H_2O$, nicht rhombisch, wie sich aus den Messungen von Kobell, Haidinger [2]), Marignac [3]) und den optischen Beobachtungen von Des Cloizeaux zu ergeben scheint, sondern monoklin: $a:b:c = 1{,}0602:1:1{,}6191$; $\gamma = 91^0 5'$. Beobachtete Formen: 110, 120, 010, 101, $\bar{1}01$, 011, 021, $\bar{1}11$, 111. Die Uebereinstimmung zwischen Seinen Messungen und denen von Marignac zeigt übrigens, daſs ohne genaue Messung der auſserordentlich stumpfen Winkel und ohne Berücksichtigung der optischen Eigenschaften es fast unmöglich ist, die wahren Symmetrieverhältnisse zu erkennen.

V. H. Veley [4]) hat einige *Schwefelverbindungen des Baryums* dargestellt. *Baryummonosulfid*, BaS, bildet sich neben Wasser beim Erhitzen von Baryumhydroxyd in einem Schwefelwasserstoffstrome, entsprechend der Gleichung $Ba(OH)_2 + H_2S = BaS + 2H_2O$. Kocht man das durch Reduction von Baryumsulfat mit Kohle erhaltene Baryumsulfid mit Wasser aus, so wird es bekanntlich vollständig zersetzt in Baryumsulfhydrat, welches gelöst bleibt, und Baryumhydroxyd, welches zum Theil herauskrystallisirt. Nimmt man jedoch kleinere Quantitäten Wasser, so erhält man sechsseitige Tafeln von *Baryumhydroxyhydrosulfid*, vermengt mit wechselnden Mengen von Baryumhydroxyd. Zur Darstellung des *Baryumhydrosulfids*, $Ba(SH)_2 . 4H_2O$, leitet man in eine bei 100^0 gesättigte Baryumhydroxydlösung einen sauerstofffreien Strom von Schwefelwasserstoff. Die Absorption findet unter beträchtlicher Wärmeentwickelung statt. Beim Abkühlen scheiden sich Büschel harter nadelförmiger Krystalle ab, welche die obige Zusammensetzung besitzen. Werden dieselben in einer mit

[1]) Bull soc. Min. Novemb. 1886. — [2]) Gmelin-Kraut's Handb. 2, 300. — [3]) JB. f. 1855, 342. — [4]) Chem. Soc. J. 49, 369.

Schwefelwasserstoff gefüllten Capillarröhre erhitzt, so schmelzen sie nicht in ihrem Krystallwasser, sondern werden einfach entwässert. Beim Erhitzen im Wasserstoff findet schon bei 50° eine langsame Zersetzung unter Austritt von Schwefelwasserstoff statt. Wenn jedoch die Verbindung entwässert ist, nimmt ihre Beständigkeit zu, und erst bei Rothgluth wird der Schwefelwasserstoff vollständig eliminirt. Eine warm gesättigte Lösung von Baryumhydrosulfid löst Schwefel zu einer rothen Lösung, aus welcher sich Krystalle von *Baryumtetrasulfid*, wahrscheinlich $BaS_4 . 2 H_2O$, abscheiden. Baryumhydrosulfid oder Baryumsulfid absorbiren keinen Schwefelkohlenstoff, wohl aber bildet sich neben Baryumhydroxyhydrosulfid ein unbeständiges Thiocarbonat, in Form eines gelben Krystallpulvers, das sich spärlich in kaltem, reichlich in heifsem Wasser, aber unter Zersetzung löst.

C. Scheibler[1]) hat das Verhalten der *Kohlensäure gegen alkalische Erden und deren Hydrate* untersucht, und findet in Uebereinstimmung mit analogen Versuchen von Finkener[2]), dafs wasserfreie Kohlensäure sich nicht mit den wasserfreien Oxyden der *Erdalkalimetalle*, ebenso wenig mit den Monohydraten derselben, und auch nicht mit dem einfach gewässerten *Baryummonohydrat*, $Ba(OH)_2 . H_2O$, verbindet. Wenn die Erdalkalihydrate, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2 . H_2O$, mehr Wasser enthalten, als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschufs bei Temperaturen über 100° lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde. Aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten, deren Menge um so gröfser ausfällt, je gröfser der Wassergehalt des Hydrats ist. Die vollständige Ueberführung der Hydroxyde in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das freiwerdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie bei dem krystallisirten Hydrat, $Sr(OH)_2 . 8 H_2O$. Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um das von den *alkalischen Erden*

---

[1]) Ber. 1886, 1973. — [2]) Dieser Bericht S. 394.

gebundene Wasser auszutreiben, ist daher als analytische Methode unzulässig.

Carl Heyer[1]) weist dagegen nach, dafs beim Löschen des *Strontians* durch Ueberleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft sich *Strontiandihydrat* bildet, und dafs dieses durch trockene Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Strontiumcarbonat übergeführt werden kann; dafs dagegen das *Strontianmonohydrat* nur Spuren von Kohlensäure absorbirt, so dafs in dem Verhalten der beiden Hydrate ein scharfer Unterschied zwischen Strontiandihydrat und Strontianmonohydrat besteht; worauf von C. Scheibler[2]) eine Erwiderung erfolgte.

Auch R. Finkener[3]) hat in Bezug auf die Beobachtungen von C. Heyer (s. o.) weitere Untersuchungen über das Verhalten des *Strontiumdihydrats* gegen trockene Kohlensäure angestellt, welche folgendes Resultat ergaben. Ein wasserreicheres Strontiumoxydhydrat geht bei 50° in einer reinen Wasserdampfatmosphäre von 16 mm Spannung in ein Dihydrat über. Das Dihydrat wird durch trockene Kohlensäure zersetzt, indem sich jedoch nicht ausschliefslich Carbonat, sondern auch ein wasserhaltiges basisches Carbonat bildet, welches in einer Kohlensäureatmosphäre nur langsam Kohlensäure absorbirt und neutral reagirt. Diese Verbindung wird bei 120° innerhalb einiger Stunden nicht vollständig entwässert, verliert beim stärkeren Erhitzen allmählich Wasser und wird mit Verlust von allem Wasser ohne Abgabe von Kohlensäure bei beginnender dunkler Rothgluth zersetzt. Das Zersetzungsproduct reagirt nach dem Zusammenbringen mit Wasser alkalisch.

C. Heyer[4]) hält dagegen die Existenz eines solchen *wasserhaltigen basischen Strontiumcarbonats* unvereinbar mit Seinen Beobachtungen, nach welchen beim Darüberleiten von Kohlensäure über das Strontiumdihydrat sowohl die richtige Menge Wasser abgegeben, als auch die richtige Menge Kohlensäure aufgenommen wurde, und führt die abweichenden Resultate von

---

1) Ber. 1886, 2684. — 2) Ber. 1886, 2865. — 3) Ber. 1886, 2958. — 4) Ber. 1886, 3222.

Finkener auf die angewandte zu grofse Substanzmenge zurück, wodurch eine vollkommene Umwandlung in Carbonat erschwert wurde.

E. Becquerel[1]) wies darauf hin, dafs die Gegenwart des *Mangans* im kohlensauren Kalk dem aus letzterem dargestellten *Schwefelcalcium* eine orangefarbige Phosphorescenz verleiht. Auch andere Körper sind im Stande, bei den Sulfüren des Calciums die Intensität und die Qualität des ausgestrahlten Lichtes in einschneidender Weise zu verändern. Hierher gehören das *Lithiumcarbonat*, das *Wismuth*, das *Antimon* und verschiedene Metallsulfüre.

A. Verneuil[2]) hat ein *Schwefelcalcium mit violetter Phosphorescenz* auf folgendem Wege gewonnen: 20 g Kalk, erhalten durch Calciniren der sehr harten Muscheln von Hypopus vulgaris, werden gepulvert und innig mit 6 g Schwefel sowie 2 g Stärke vermengt und dieser Mischung tropfenweise 8 ccm einer Lösung, aus 0,5 g basischem *Wismuthnitrat*, 100 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure bestehend, hinzugefügt. Nach dem Verdampfen des Alkohols an der Luft erhitzt man in einem bedeckten Tiegel 20 Minuten lang zur hellen Rothgluth in einem Perrot'schen Ofen. Nach dem vollständigen Erkalten beseitigt man die dünne Gypsschicht, welche die Masse bedeckt, und calcinirt nach dem Pulvern noch einmal bei derselben Temperatur eine Viertelstunde lang. Wenn man nicht zu stark erhitzt hat, besteht das erhaltene Product aus kleinen, kaum zusammengebackenen Körnern, welche sich schon bei einem schwachen Druck leicht von einander trennen. Er hat ferner die Wirkung zu bestimmen gesucht, welche andere *Metallsalze* auf die *grünliche Phosphorescenz* des aus gebrannten Muscheln erhaltenen Schwefelcalciums ausüben, und gefunden, dafs dieselbe nur unbedeutend modificirt wird durch Hinzubringen von $^1/_{1000}$ der Sulfide des Antimons, Cadmiums, Quecksilbers, Zinns, Kupfers, Platins, Urans, Zinks und Molybdäns. Dieselben verleihen dem Product eine Phosphorescenz

---

[1]) Compt. rend. **103**, 1098. — [2]) Compt. rend. **103**, 600; Bull. soc. chim. [2] **46**, 302.

welche zwischen Gelbgrün bis Bläulichgrün variirt, vermehren aber nicht merkbar die Intensität des nach der Insolation ausgestrahlten Lichtes. Der Zusatz der Sulfüre des Kobalts, Nickels, Eisens, Silbers vermindert merkbar die Phosphorescenz, das Mangansulfür ruft eine orangegelbe, schon von Becquerel (s. o.) angegebene Nüance hervor. Die Menge des hinzugefügten Metallsalzes übt auf die Phosphorescenz einen beträchtlichen Einflufs aus. Bei 100 Thln. Kalk von Hypopus, 30 Thln. Schwefel, 10 Thln. Stärke und 0,035 Thln. Bleiacetat zeigt das erhaltene Product eine sehr schöne gelblichgrüne Phosphorescenz. Mit 0,400 Thln. Bleiacetat verschwindet die grüne Farbe, die Phosphorescenz wird gelblichweiss und vermindert sich stark. Mit 1,60 Thln. tritt das Gelb noch mehr hervor, und mit 3,5 Thln. zeigt das ausgestrahlte Licht eine Orangefarbe, ähnlich der, die man mit Mangan erhält. Das durch Reduction von Calciumsulfat durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd erhaltene Schwefelcalcium zeigt keine dauernde Phosphorescenz, und bei zu hoher Temperatur und zu langer Dauer verschwindet jede Spur einer Phosphorescenz. Er hat ferner aus reinem Gyps und Stärkemehl ein Schwefelcalcium bereitet, das seine kaum merkbare Phosphorescenz den Spuren Calciumsulfat, die es noch enthielt, verdankte. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dafs das reine *Schwefelcalcium* keine Phosphorescenz besitzt, und sie legen es nahe, den kleinen Quantitäten Kieselsäure, Magnesia, den alkalischen Phosphaten, welche in den Muscheln vorkommen, einen wichtigen Antheil an der Entwickelung der Phosphorescenz zuzuschreiben. Der Einflufs, den kleine Beimengungen auf diese Erscheinung ausüben, geht auch noch aus folgenden Versuchen hervor. Die durch Calciniren von 100 Thln. *Strontiumcarbonat*, 30 Thln. Schwefel, 5 Thln. arseniger Säure erhaltene Masse besitzt eine lebhafte bläulichgrüne Phosphorescenz, wenn das Strontiumcarbonat mittelst Chlorstrontium und Ammoniumcarbonat bereitet wurde, eine lebhaft gelbgrüne Phosphorescenz dagegen, wenn Natriumdicarbonat zur Fällung des Chlorstrontiums verwendet wurde. Die kleinen Spuren im letzteren Falle zurückgehaltenen Alkali's bedingen diese Differenz. Er hat bemerkt, dafs diejenigen Substanzen, welche phosphorescirendem

Schwefelcalcium die Eigenschaft verleihen, in der Hitze leicht zusammenzubacken, im Allgemeinen die Phosphorescenz erhöhen.

R. Engel[1]) hat Seine[2]) Beobachtungen über die *Verbindung des Magnesiumcarbonats mit saurem Kaliumcarbonat* ausführlicher veröffentlicht.

Nach Lecoq de Boisbaudran[3]) giebt die absolut reine *Thonerde*, im Vacuum dem elektrischen Strom ausgesetzt, keine rothe *Fluorescenz*. Sobald aber die Thonerde nur $^1/_{1000}$ Chromoxyd enthält, tritt dieselbe glänzend hervor. Selbst mit $^1/_{100000}$ Cr_2O_3 erhält man noch eine deutlich rothe Fluorescenz. Thonerde mit $^1/_{100}$ Manganoxydul fluorescirt schön grün, mit $^1/_{100}$ Wismuthoxyd violett in der Kälte, blau in der Wärme. — *Magnesia* mit 1 Proc. Chromoxyd fluorescirt schön roth, nur beim *Kalk* macht der Chromoxydgehalt keinen wesentlichen Unterschied. Danach ist die Gegenwart des Chromoxyds unentbehrlich zur Hervorrufung der rothen Fluorescenz der Thonerde.

Nach E. Becquerel[4]) strahlt auch die ganz reine *Thonerde*, wenn sie mittelst des elektrischen Lichtbogens erregt wird, ein rothes Licht aus; allerdings viel schwächer und weniger intensiv, als bei der chromhaltigen Thonerde. Erhitzt man jedoch diese reine Thonerde eine Viertelstunde lang in einem Gebläseofen, so zeigt sie eine lebhafte, rothe *Phosphorescenz*. Es scheint Ihm daher, daſs Lecoq de Boisbaudran (s. o.) Seine Versuche mit nicht genügend calcinirter Thonerde angestellt habe. — Auf Seine Bemerkungen über die verschiedenen Verfahren, die *Lichtemission* von Körpern zu bestimmen, kann hier nur verwiesen werden.

Ch. Soret[5]) hat die Krystallform des *Aluminiumnitrats*, $Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$, bestimmt. Es zeigt schöne durchsichtige, schwach milchige Krystalle, welche an feuchter Luft zerflieſsen und im Exsiccator verwittern. Die Grundform ist ein schiefes rhombisches Prisma. Winkel 131° 36′; $a:b:c = 1,13398:1:1,91913$. Beobachtete Flächen: (110), (001) sehr entwickelt, (011) ziemlich entwickelt, $(\bar{1}12)$ beschränkt.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 260. — [2]) JB. f. 1885, 470. — [3]) Compt. rend. 103, 1107. — [4]) Compt. rend. 103, 1224. — [5]) Arch. ph. nat. [3] 16, 460.

Nach E. J. Maumené[1]) soll auf Grund Seiner „theorie generale“ der *Kalialaun* 28,73 Mol. Wasser statt 24 enthalten. Durch langes Verweilen neben Schwefelsäure sollen nur noch 3,5 Mol. in der Verbindung zurückbleiben. In ähnlicher Weise enthalten auch die anderen *Alaune* statt 24 Mol. andere Wassermengen.

A. Gorgeu[2]) hat mehrere *Doppelsilicate der Thonerde mit Alkalien* dargestellt. Unterwirft man eine innige Mischung von *Kaolin* mit den Halogenüren der Alkalimetalle bei Gegenwart eines feuchten Luftstroms, einer hohen Temperatur, bis jede Entwickelung von Säure oder Jod aufgehört hat, so hinterbleibt ein in kaltem Wasser unlöslicher, in verdünnten Säuren löslicher Rückstand, welcher aus einer Verbindung des *Aluminium-Alkalidoppelsilicats* mit einer gewissen Menge des Haloidsalzes, die zwischen 1,5 bis 6 Proc. schwankt, besteht. Die Zusammensetzung des Doppelsilicats entspricht der allgemeinen Formel, $2SiO_2 . Al_2O_3 . R_2O$. Die gebildeten Producte erscheinen immer in Form amorpher, einfachbrechender Körner, selbst wenn ein grofser Ueberschufs des Haloidsalzes angewandt wird. Läfst man Kaolin auf 20 Theile Jodnatrium einwirken, so kann man leicht ein *jodhaltiges krystallisirtes Doppelsilicat* in Form doppelbrechender Prismen erhalten. Dieselben werden rasch durch Alkohol und besonders durch Wasser verändert. Nach dem Waschen mit Alkohol hält der unlösliche Theil noch 23 Proc. Jodür zurück, so dafs das Silicat $2SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O$ sich mit mindestens $^1/_4$ Mol. NaJ verbunden hat. Diese sämmtlichen Verbindungen mit alkalischen Halogenüren werden von kaltem Wasser wenig verändert, etwas merkbarer von kochendem Wasser; sie schmelzen bei Hellrothgluth schwer oder gar nicht und werden schon durch verdünnte Säuren zersetzt. — Wird *Kaolin* mit der zehnfachen Menge Kalium- oder Natriumcarbonat bei Gegenwart eines feuchten Luftstromes zusammengeschmolzen, so finden in beiden Fällen zwei auf einander folgende Reactionen statt, von welchen die erste bei Kirschrothgluth, die zweite bei Hellroth-

---

[1]) Compt. rend. 103, 1140; Bull. soc. chim. [2] 46, 807. — [2]) Compt. rend. 102, 1108.

gluth sich vollzieht, und deren jede von einer reichlichen Kohlensäureentwickelung begleitet ist. Das bei der ersten Reaction mit kohlensaurem Kali erhaltene Product hinterläfst beim Behandeln mit 100 Theilen Wasser ein unlösliches amorphes Doppelsilicat, welches die gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das mit den Chloralalkalimetallen erhaltene besitzt, nur frei von diesen ist. Bringt man die Mischung des Kaolins mit Kaliumcarbonat langsam zur Hellrothgluth und erhält die Schmelze auf dieser Temperatur, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, so erhält man ein in kleinen farblosen, regulären Octaëdern krystallisirtes Doppelsilicat, dessen Sauerstoffverhältnifs 1:1,4:0,45 nahezu einem *zweibasischen Silicat* $SiO_2 . Al_2O_3 . K_2O$ entspricht. Das mit Natriumcarbonat bei Kirschrothgluth erhaltene *Silicat* bildet prismatische, doppelbrechende Krystalle, welche jedoch von Wasser verändert und in Bruchstücke von Blättchen oder einen Haufen einfach brechender Körner umgewandelt werden und dann einem Silicat von der Formel $3SiO_2 . 2Al_2O_3 . 3Na_2O$ entsprechen. Das bei lebhafter Rothgluth erhaltene Silicat bildet doppelbrechende Prismen, ist sehr veränderlich durch Wasser, und in seiner Zusammensetzung dem *zweibasischen Silicat* $SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O$ entsprechend. Die aus dem Kaolin mittelst der zehnfachen Menge Kalihydrat erhaltenen Producte scheinen die gleichen zu sein, ob man unterhalb der dunklen Rothgluth oder bei Kirschrothgluth operirt. Nur nimmt die Menge des in Wasser unlöslichen Theils in dem Mafse ab, als die Temperatur höher wird. Man mufs daher unter allen Umständen mit dem Schmelzen aufhören, sobald der Kaolin sich in Octaëder verwandelt hat. Die Zusammensetzung der hübschen Octaëder, welche leicht Kohlensäure anziehen, entspricht einem noch *basischeren Salze*, als dem mit Carbonat erhaltenen. Die Einwirkung des geschmolzenen Natronhydrats auf Kaolin ist eine sehr rasche, doch gelang es Ihm nicht, ein homogen krystallisirtes Product zu erhalten.

C. Chabrié [1]) brachte eine vorläufige Notiz über *Fluorsilicate des Aluminiums und Berylliums.* Kocht man 5 g Chloraluminium

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 284.

mit 100 g Kieselfluorwasserstoffsäure, so erhält man eine gallertige Masse, wie sie schon Berzelius beschrieben hat. Läfst man dagegen 0,5 g Chloraluminium mit 200 g Kieselfluorwasserstoffsäure längere Zeit kochen, so entstehen beim Erkalten sehr hübsche Krystalle eines *Aluminiumfluorsilicats*, die bei 100° keine Veränderung erleiden. Mit Fluoraluminium erhält man unter den analogen Bedingungen gleichfalls Krystalle, welche noch nicht analysirt sind. Frisch gefälltes *Berylliumhydroxyd*, mit einem grofsen Uebersschufs kochender Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt, giebt deutliche und homogene Krystalle von *Berylliumfluorsilicat*.

P. Didier[1]) hat durch Einwirkung von wolframsaurem Natron auf schmelzendes Cerchlorid krystallisirte *Cerwolframate* dargestellt. Erhält man, geschützt gegen jede oxydirende und reducirende Einflüsse, eine Mischung von gleichen Theilen neutralem Natriumwolframat und wasserfreiem Cerchlorid im Schmelzen, so gewinnt man nach dem Erkalten honiggelbe Krystalle. Dieselben reagiren stark auf das polarisirte Licht, sind in die Länge entwickelt, längs gestreift oder cannellirt. Sie enthalten noch Chlor; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $3(CeO.WO_3).CeCl_2 (Ce = 94)$. Wiederholt man denselben Versuch mit einem Ueberschufs von Cerchlorid, so erhält man ganz andere Krystalle in Form hübsch ausgebildeter hexagonaler Tafeln, je nach der Dicke von dunkelrother bis gelblicher Farbe. Sie sind dem Aeufsern nach identisch mit den von Radominski[2]) bei der Einwirkung des wolframsauren Natrons auf die Chloride des Cerits erhaltenen. Ihre Analyse entspricht am besten der Formel $3(Ce_3O_2Cl_2).2WO_3$. Die gleichen Krystalle entstehen auch, wenn man nach der Methode von Debray auf ein Gemenge von Ceroxyduloxyd und Wolframsäure Salzsäuregas bei hoher Temperatur einwirken läfst. Reine Cerwolframate bilden sich, wenn man in schmelzendes Natriumparawolframat Ceroxyduloxyd in kleinen Portionen einträgt, die nicht genügen, um die freie Säure zu neutralisiren. Beim Behandeln mit Wasser hinterbleibt das *neu-*

---

[1]) Compt. rend. 102, 823. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 23, 194.

trale *Cerwolframat*, $CeO.WO_3$, als ein Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern bestehend, ganz analog den Scheelitkrystallen. Beim Schmelzen von gefälltem Cerwolframat und Kochsalz unter Abhaltung der Luft erhält man glänzendere und gröſsere Octaëder von derselben Zusammensetzung. Löst man endlich gefälltes Cerwolframat in neutralem Natriumwolframat, so erhält man eine Krystallmasse vom Aussehen der Schwefelkrystalle. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit neutralem Natriummolybdat und Cerchlorid erhielt Er in beiden Fällen das *neutrale Cermolybdat*, $CeO.MoO_3$, in gelben Krystallen, die, wenn eine Reduction eintreten konnte, grün oder schwärzlich gefärbt waren. Die neutralen Wolframate und Molybdate des Cers scheinen dieselbe Form wie der Scheelit zu besitzen. Ein *Chlormolybdat des Cers* darzustellen, wollte Ihm auf keine Weise gelingen. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom verflüchtigte sich die Molybdänsäure vollständig und es blieb nur ein Oxychlorid des Cers zurück.

A. Cossa[1]) bemerkte dazu, daſs Er[2]) schon im Jahre 1880 das krystallisirte *Cerwolframat* dargestellt habe, und daſs die Krystalle damals von Q. Sella gemessen worden seien. Das krystallisirte *Cermolybdat* sei von Ihm schon 1884 durch bloſses Schmelzen des amorphen Salzes in Octaëdern, isomorph mit dem Wulfenit, erhalten worden. Mischt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen gleicher Moleküle Cersulfat und Natriummolybdat, so erhält man zuerst einen weiſsen, gallertigen Niederschlag, welcher jedoch bald die Farbe ändert, gelb und krystallinisch wird. Beim Schmelzen dieses Molybdats in einer indifferenten Atmosphäre erhält man eine gleich zusammengesetzte Krystallmasse, welche mit Quadratoctaëdern durchsetzt ist. Diese Krystalle haben das specifische Gewicht 4,56. Die Form des Cermolybdats bestätigt daher die Analogie der Molekularstructur einiger Verbindungen der Elemente der Cergruppe mit den entsprechenden Verbindungen des Calciums und Bleies. In ausführlicher Weise theilte Derselbe die Messungen der von Ihm schon

[1]) Compt. rend. **102**, 1315. — [2]) JB. f. 1880, 294.

früher erhaltenen Wolframate und Molybdate des Cers und Didyms mit. Das *Cerwolframat*, durch Schmelzen von amorphem Wolframat mit Chlorkalium dargestellt, hat nach Q. Sella die Kantenwinkel 80° 30′ an der Spitze, 48° 27′ an der Basis. Die octaëdrischen Krystalle des neutralen *Didymmolybdats*, $DiMoO_3$, sind von röthlicher Farbe, haben Glasglanz und zeigen das specifische Gewicht 4,75. Sie sind quadratisch, mit einem Winkel von etwa 80° der Octaëderkanten und $48^1/_2$° der Basiskanten, $a:b:c = 1:1:1{,}569557$. Die durch Schmelzen von Cerwolframat erhaltenen Octaëder sind nach la Valle[1]) ebenfalls quadratisch, mit ganz ähnlichen Winkeln, $a:b:c = 1:1:1{,}558805$. Schmilzt man in einer indifferenten Atmosphäre *amorphes Bleimolybdat*, so erhält man eine homogene krystallinische Masse von sehr blafsgelber Farbe und dem specifischen Gewicht 6,62. Dieselbe zeigt unter dem Mikroskop kleine Octaëder, die auf das polarisirte Licht wirken.

C. Morton[2]) hat Seine krystallographischen Untersuchungen der von Cleve[3]) dargestellten *Didymverbindungen* ausführlich veröffentlicht.

Lecoq de Boisbaudran[4]) verfährt bei der *Fällung der seltenen Erden mit Kaliumsulfat* folgendermafsen. Die ziemlich verdünnte Lösung der Erden wird mit einer gesättigten oder nicht gesättigten Kaliumsulfatlösung versetzt. Sobald sich ein Doppelsalz bildet, wird dieses gesammelt und zu der Flüssigkeit nach und nach verdünnter Alkohol in kleinen Portionen gesetzt, wobei jedesmal eine neue Fällung des Doppelsalzes entsteht. Man erhält derart am Ende der Fractionirung die in dem wässerigen Kaliumsulfat löslichsten Erden.

Nach H. Robinson[5]) ist entgegen den Angaben von C. Wolf[6]) in Uebereinstimmung mit denen anderer Beobachter[7])

---

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 234; Ber. 1886, Ref. 536; Ausz. aus Atti d. R. Acc. d. Lincei 1886, 320. — [2]) Zeitschr. Kryst. **12**, 517; Ausz. aus Ofersigt af K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1885, 189—199. — [3]) JB. f. 1885, 480. — [4]) Compt. rend. **102**, 398. — [5]) Chem. News **54**, 229. — [6]) JB. f. 1868, 200. — [7]) Vergl. Bunsen, JB. f. 1858, 129; Bührig, JB. f. 1875, 204; Hermann, JB. f. 1864, 196; Jolin, JB. f. 1874, 255.

die Farbe des *Ceroxyds* nicht rein weifs, sondern gelblich. Auch ist das von Wolf ermittelte Atomgewicht des *Cers* = 137 zu niedrig [1]), so dafs allem Anschein nach Wolf kein reines Oxyd in Händen hatte.

Die Untersuchung von P. T. Clève [2]) über das *Samarium* findet sich auch ausführlich in den Chemical News [3]) veröffentlicht.

Nach W. Crookes [4]) ist die orangefarbene Linie [5]) $\lambda = 609$, $\frac{1}{\lambda^2} = 2693$, welche in dem Spectrum der Samarskiterden auftritt, nicht dem Gemenge von *Yttrium- und Samariumoxyd* zuzuschreiben, sondern sie gehört wahrscheinlich einem *neuen im Samarskit vorkommenden Element* an. Das aus dem Gadolinit abgeschiedene Gemenge der beiden Erden zeigt in keinem Falle diese orangefarbene Linie, und es geht daraus hervor, dafs dieselbe weder dem Yttrium, noch dem Samarium, noch einem Gemenge der beiden angehört.

W. Crookes [6]) hat die bisher für einheitlich gehaltene *Yttererde* durch viele 1000 mal wiederholte Fällungen der verdünnten Lösungen mit Ammoniak in fünf, wahrscheinlich acht Bestandtheile zerlegt. Nach ihrer Basicität geordnet, giebt die *unterste Erde* Gα ein *Phosphorescenzspectrum* im Vacuum, das aus einem tief blauen Streifen ($\lambda = 482$) besteht, dann kommt eine *Erde* Gδ mit einem citrongelben Streifen ($\lambda = 574$), dann wieder ein geschlossenes Paar grünblauer Linien Gβ ($\lambda = 549$ und $\lambda = 541$, im Mittel 545) dann ein rother Streifen Gζ ($\lambda = 619$), dann ein tiefrother Streifen Gη ($\lambda = 647$); nächstdem kommt ein gelber Streifen Gε ($\lambda = 597$), dann ein anderer grüner Streifen Gγ ($\lambda = 564$); diesem folgt beim Samarskit- und Cerityttrium die orangefarbene Linie Sδ ($\lambda = 609$). Aehnlich hält Er auch das *Samarium* für noch weiter zerlegbar. Auch das *Gadolinium* [7]), früher Yα von Marignac, besteht nach Ihm aus drei verschiedene Streifen bildenden einfacheren Körpern Gβ, Sδ und Gζ.

---

[1]) Vergl. Brauner, JB. f. 1885, 32; Robinson, JB. f. 1884, 49. — [2]) JB. f. 1885, 485. — [3]) Chem. News 53, 30, 45, 67, 80, 91, 100. — [4]) Compt. rend. 102, 1464. — [5]) JB. f. 1885, 332. — [6]) Chem. News 54, 39, 155; Monit. scientif. [3] 16, 1301. — [7]) Dieser Bericht S. 406.

Er hebt zum Schlufs noch die Vorzüge und die aufserordentliche Empfindlichkeit der von Ihm gebrauchten Methode, die Phosphorescenzspectra im Vacuum zu bestimmen, hervor.

Auch Lecoq de Boisbaudran[1]) theilte Seine Versuche über die *Reinigung der Yttererde* mit. Die auf gewöhnlichem Wege erhaltene reinste Yttererde wurde 32 Fällungsreihen mit Ammoniak unterworfen. Die letzte Fällung mit Ammoniak in der 32. Serie zeigte schon eine viel weniger lebhafte Fluorescenz, als das ursprüngliche Präparat. Noch mehr war das Emissionsspectrum modificirt. Die Streifen von *Zα* und *Zβ* hatten beträchtlich an Intensität verloren, während die des Samariums ihre ursprüngliche Stärke bewahrt hatten. Auch die Farbe der Fluorescenz hatte sich von Gelbgrün in Orangegelb geändert. Diese Yttererde wurde hierauf 26 Fällungsserien durch Oxalsäure unterworfen. In dem Mafse, als die Arbeit fortschritt, verminderte sich die Fluorescenz der aus den zuletzt gefällten Oxalaten abgeschiedenen Erden. Im Gegensatz zu der Fällung mit Ammoniak schwächten sich die Streifen des Samariums rascher ab, als die von *Zα* und *Zβ*. Die letzten Oxalate der 26. Reihe lieferten nach der Calcination eine sehr weifse Erde, deren Sulfat keine merkbaren rothen, grünen, blauen und violetten Streifen in dem von Crookes[2]) beschriebenen Phosphorescenzspectrum mehr gab. Der citrongelbe Streifen von *Zα* allein ist noch sichtbar. Diese so gereinigte Yttererde zeigt auch nach der Mischung mit Kalk keine Fluorescenz mehr, und ihre salzsaure Lösung, der directen Wirkung des Inductionsfunkens unterworfen, liefert einzig und allein das wohlbekannte glänzende Spectrum des Yttriums.

Lecoq de Boisbaudran[3]) hatte in einem der französischen Akademie am 27. April 1886 verschlossen eingereichten Schreiben die Ansicht ausgesprochen, dafs die Erde des *Holmiums* von Clève[4]) nicht homogen sei, sondern mindestens zwei Elemente einschliefse, von denen das eine noch stark die Absorp-

[1]) Compt. rend. 103, 627. — [2]) Dieser Bericht S. 403. — [3]) Compt. rend. 102, 1003, 1005; Chem. News 53, 265. — [4]) JB. f. 1879, 245.

tionsbänder von $\lambda = 753$ und 451,5 und fast gar nicht mehr die von $\lambda = 640,4$ und 536,3 zeigt, während das andere die Streifen von $\lambda = 753$ und 451,5 nur noch schwach erkennen läfst, obgleich die von $\lambda = 640,4$ und 536,3 sehr deutlich hervortreten. Da die letzten Streifen diejenigen sind, welche Soret[1]) und Clève[2]) zur Auffindung der neuen Erde geführt haben, so wird der Name *Holmium* für das diese Streifen veranlassende Element beizubehalten sein. Für das andere Element, welches die Streifen 753 und 451,5 zeigt, schlägt er den Namen *Dysprosium* = Dy vor. Er hat seitdem Seine Versuche fortgesetzt und ist zu folgenden Resultaten gelangt: Die Erden, welche nicht mehr die Streifen des Holmiums zeigen, aber sehr gut die des Dysprosiums, sind noch sehr reich an *Terbinerde*, können aber nicht dieser Erde selbst beigelegt werden. Die Streifen des Dysprosiums gehören auch nicht dem Erbium, Samarium oder Didym an, deren hauptsächlichste in den besten Präparaten dieser Erden nicht vorhanden sind. Die Fractionirung mit Kaliumsulfat und Alkohol hatten übrigens das Didym und Samarium an die Spitze, das Erbium an das Ende, sogar noch unter das Holmium gebracht. Mit den so gereinigten Erden sieht man aufser den Streifen 753 und 451,5 noch: 1) ein sicheres Anzeichen von 804; 2) einen breiten und nebeligen Streifen bei ca. 475. Dieser Streifen fällt zusammen mit dem weniger breiten und brechbaren, welchen man sieht, wenn reichlich Holmium zugegen ist, und für welchen Er die Wellenlänge 473,7 bestimmt hat; 3) einen wenig breiten Streifen, wahrscheinlich mit demjenigen übereinstimmend, welcher von Soret[3]) als zweifelhaft bei 430 angegeben ist, und dessen Lage Er bei 427,5 bestimmt hat. Dieser letztere ist in allen Seinen Präparaten von reinem Didym leicht sichtbar, und zeigt sich auch in allen Gemengen, welche zugleich Holmium und Didym enthalten. Im Allgemeinen unterliegen diese Streifen den gleichen Veränderungen der Intensität und scheinen sie dem Dysprosium zugeschrieben werden zu müssen. Er war schon längst überzeugt, dafs der Streifen $\lambda = 475$ keinem

[1]) JB. f. 1879, 246. — [2]) JB. f. 1879, 245. — [3]) JB. f. 1880, 209.

bis jetzt bekannten Element angehört; aber die aufsergewöhnliche Schwierigkeit, der man bei der Trennung des Dysprosiums von Holmium und Erbium einerseits und dem Terbium andererseits begegnet, hatte Ihn bisher verhindert, Seine Beobachtungen zu veröffentlichen.

Lecoq de Boisbaudran[1]) hatte Gelegenheit, eine Probe von unreiner *Mosandrinerde* von Lawrence Smith[2]) zu untersuchen. Dieselbe enthielt viel Didym und Samarium; nach Entfernung der letzteren konnte das Funkenspectrum von $Y\alpha$ sehr schön beobachtet werden. Da aber die Erde $Y\alpha$ nur wenig gefärbt ist, die Mosandrinerde aber von Smith als stark orangegelb gefärbt beschrieben wird, und auch von Ihm in der That als tief orangegelb, mit starker Fluorescenz von $Z\alpha$ und $Z\beta$, mit Vorwiegen von letzterem abgeschieden wurde, so ist es wahrscheinlich, dafs die Mosandrinerde wesentlich aus einer Mischung von $Y\alpha$ und Terbinerde, letztere im Ueberschufs, besteht.

Marignac[3]) hat für das Metall der Erde $Y\alpha$ den Namen *Gadolinium* (Symbol Gd) endgültig in Vorschlag gebracht.

In den hinterlassenen Papieren von E. Linnemann[4]) hat sich ein Manuscript mit dem Titel „*Austrium, ein neues metallisches Element*“, vorgefunden. Das neue Metall ist in dem *Orthit* von Arendal enthalten. Der mit Salzsäure aufgeschlossene Orthit, welcher nach Entfernung der Hauptmenge des Eisens durch Oxalsäure beim Abstumpfen mit Ammoniak und schliefslichem Behandeln mit oxalsaurem Ammoniak ca. noch 16 Proc. seltene Erden liefert, giebt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag, der wesentlich aus Blei-, Kupfer-, Zinn- und Arsensulfiden besteht. Das möglichst neutralisirte oder mit Natriumacetat versetzte Filtrat, aufs Neue mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder auch durch Schwefelammon gefällt, giebt Niederschläge, die zunächst Kupfer, Blei, Zink, Cadmium, Thallium, Eisen, Calcium, Magnesium, Austrium und etwas Thonerde enthalten. Um das Austrium davon zu trennen, löst man in Salzsäure,

---

[1]) Compt. rend. 102, 647 — [2]) JB. f. 1878, 262. — [3]) Compt. rend. 102, 902. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 121.

dampft ein, wobei Thalliumchlorid zurückbleibt, und versetzt die Lösung der Chloride mit überschüssiger Natronlauge, filtrirt, fällt mit etwas Schwefelnatrium und filtrirt die Schwefelmetalle ab, wobei das Austrium in Lösung bleibt. Läfst man diese Lösung bis zur Umwandlung von Carbonat an der Luft stehen, so fällt ein Theil des Austriums gemeinschaftlich mit etwas Schwefel aus, ein Theil bleibt in Lösung, und wird daraus nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt, was mehrmals wiederholt werden mufs. Aufserdem enthält dieser Niederschlag Kupfer, Blei und namentlich Zink, von welchem es am schwierigsten zu trennen zu sein scheint. Das neue Element giebt ebenso wenig wie das Zink ein Flammenspectrum, dagegen giebt es im Funken der Chloridlösung ein ausgezeichnetes Linienspectrum, von welchem besonders zwei Linien im Violett $\lambda = 416,5$ und 403 charakteristisch sind.

Nach einer Mittheilung von Lecoq de Boisbaudran[1]) ist das *Austrium* wahrscheinlich identisch mit dem *Gallium*. Die beiden von Linnemann (oben) näherungsweise gemessenen Streifen 403,0 und 416,5 fallen mit denen des Galliums 403,2 und 417,05 zusammen. Bei beiden ist der Streifen 417 der stärkste.

J. R. Strohecker[2]) will in den diluvialen *Thonen* von *Hainstadt* beträchtliche Mengen *Ceritoxyde*, *Yttererde*, *Beryllerde*, *Didym-*, *Lanthanoxyde* nachgewiesen haben, was von C. W. Blomstrand[3]) und Schertel[4]) als Irrthum zurückgewiesen wird.

G. St. Johnson[5]) vermuthet aus der alkalischen Reaction, welche das mit gebrannter Magnesia zusammengebrachte Wasser zeigt, und aus der Fällbarkeit dieses Waschwassers mit Schwefelsäure und phosphorsaurem Natron das Vorhandensein *seltener Erden* (?).

A. Pringle[6]) will in einem eisenhaltigen Gestein der untersilurischen Formation in der Grafschaft *Selkirk* am Tweedflufs

---

[1]) Compt. rend. 102, 1436. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 132; Chem. News 53, 136; 54, 207; vergl. auch die Ceritoxyde in praktischer Anwendung J. pr. Chem. [2] 33, 260 und eine Entgegnung von Strohecker, Ber. 1886, 1099; Chem. News 54, 7. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 483. — [4]) Ber. 1886, 1368. — [5]) Chem. News 54, 88. — [6]) Chem. News 54, 167.

einige wahrscheinlich neue (?) *Elemente* entdeckt haben. Das eine *Polymnestum* (Pm = 74) ist von dunkler Farbe und konnte noch nicht völlig geschmolzen werden. Es bildet vier Oxyde. Das Monoxyd ist wasserfrei, schön grün, sein Hydrat weifs, seine Salze bald grün, bald weifs. Es löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit grüner Farbe. Das Monosulfid wird erst nach längerer Zeit ähnlich wie Eisensulfid mit dunkelgrüner Farbe gefällt. Getrocknet wird es weifs, nimmt jedoch seine dunkle Farbe beim Befeuchten wieder an. Es löst sich selbst in schwachen Säuren, z. B. Essigsäure. Das Sulfat des Monoxyds ist weifs, unlöslich in Wasser und Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder heraus. Es löst sich auch beim Kochen mit Sodalösung, und kann dadurch leicht von anderen Metallen getrennt werden. Das Oxalat bildet mit oxalsauren Alkalien schwer lösliche Doppelsalze. Die löslichen Salze werden durch Jodkalium, Borate und Phosphate weifs gefällt. Das Tartrat ist weifs und krystallinisch, verwittert jedoch an der Luft und färbt sich grün. Wird das Monoxyd mit Ammoniumnitrat erhitzt, so bläht es sich auf und giebt das Dioxyd; dann erglimmt es, indem sich das Trioxyd bildet. Das Monochlorid löst sich einmal getrocknet nicht mehr leicht in Wasser auf. Es ist weifs und giebt keine Reaction mit Ferrocyan- und Ferricyankalium. Das Dichlorid wird im Wasserstoffstrom nur zum Monochlorid reducirt und verflüchtigt sich als solches bei mäfsiger Hitze. Die Salze des Monoxyds sind sehr geneigt, bei längerem Stehen in solche des Dioxyds überzugehen, können jedoch durch Behandlung mit Weinsäure wieder reducirt werden. Das Dioxyd gleicht im Aussehen dem Eisenoxyd. Die meisten seiner Salze sind löslich und gelb gefärbt; sie werden durch Schwefelammonium gefällt. Das Disulfid ist dunkelbraun, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure. Das Dichlorid ist trocken weifs, in Lösung gelb und zerfliefslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Ferrocyankalium fällt weifs, Ferricyankalium gelb. Die Salze des Dioxyds geben mit Ammoniumsalzen Doppelsalze, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden. Das Trioxyd ist weifs, unschmelzbar und nicht flüchtig bei Weifsglüh-

hitze, löst sich sehr wenig in reinem Wasser, ein wenig mehr in Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure, noch mehr in heifser concentrirter Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff fällt aus ihrer Lösung ein hellgelbes Sulfid, welches sich in Alkalisulfiden löst und leicht beim Erhitzen mit Salpetersäure oxydirt wird. Das Trioxyd wirkt wie eine Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verbindet es sich damit, weniger gut auf nassem Wege. Es bildet Doppelsalze mit den Alkalien und vielen Metalloxyden. Die meisten dieser Salze sind löslich und werden durch Mineralsäuren nicht zersetzt. Mit Chlorbaryum, Strontium-, Blei- und Quecksilbersalzen entstehen auch in der angesäuerten Lösung Niederschläge, von denen der Baryumniederschlag am vollständigsten gefällt wird; derselbe wird durch Kochen mit Natriumcarbonat nicht vollständig zersetzt, sondern mufs damit zusammengeschmolzen werden. Kurz, die Salze des Trioxyds gleichen grofsentheils denen der Schwefelsäure, sind jedoch noch beständiger als diese. Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat oder -nitrat, wird das Trioxyd noch weiter, vielleicht zu einem Pentoxyd, oxydirt. Er glaubt noch weitere *neue Elemente* isolirt zu haben. Das eine ist dem Eisen sehr ähnlich, wird vom Magnet angezogen und bildet ein Monoxyd, ein Sesquioxyd und ein Trioxyd. Aus dem Sesquioxyd erhält man eine Art Berlinerblau. Ein anderes Metall, *Erebodium*, Eb = 95,4, ist so schwarz wie Kohle, und auch sein niederstes Oxyd ist dunkel gefärbt. Ein weiteres Metall, dafs Er bis jetzt nur als hellgraues Pulver erhalten konnte, nennt Er *Gadenium*. Sein Aequivalentgewicht ist 43,6; das Monoxyd ist roth und giebt weifse Salze; das Dioxyd crèmefarbig und giebt gelbe Salze. Ein *anderes Metall*, dessen Aequivalent noch nicht bestimmt werden konnte, gleicht dem Blei an Farbe und Weichheit, ist leicht schmelzbar und flüchtig und giebt gelbe und grüne Salze. Zuletzt erwähnt Er noch eines nicht metallischen oder halb metallischen Elements von rother Farbe, welchem Er den Namen *Hesperisium* (He = 45,2) beilegt.

Osmond[1]) hat eine Untersuchung über die beim Erhitzen

---

[1]) Compt. rend **103**, 743.

und Wiedererkalten des *Stahls* vor sich gehenden Erscheinungen angestellt, auf deren Details hier verwiesen sei.

F. Isambert[1]) hat die Einwirkung des *Chlorwasserstoffs auf metallisches Eisen* untersucht mit folgenden Resultaten. Die Menge des Wasserstoffs, welche bei dieser Reaction frei wird, ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. So enthält das Gas, welches nicht mehr auf das Eisen einwirkt, bei Dunkelrothgluth 89 bis 91 Proc. Wasserstoff, bei lebhafter Rothgluth 67 bis 69 Proc., und bei einer noch mehr gesteigerten Temperatur nur noch 55 Proc. freien Wasserstoff. Die Wirkung der Salzsäure auf das Eisen ist daher die gleiche, wie die des Wasserdampfes. A priori wäre man versucht, das Umgekehrte anzunehmen. Jedoch begreift sich dieses Resultat, wenn man überlegt, dafs die Bildungswärme der Salzsäure sich mit der Temperatur vermehrt, während die des Eisenchlorürs sich umgekehrt verhält. Der Druck ist von keinem Einflufs auf dieses Resultat. Eine bei dieser Gelegenheit sich zeigende Erscheinung ist eine directe Consequenz der gefundenen Thatsachen. Das Eisen scheint sich zu verflüchtigen und von den kälteren zu den heifseren Partien der Porcellanröhre zu destilliren. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dafs das Gasgemisch, welches das Eisenchlorür bei etwas niedrigerer Temperatur noch mitzureifsen vermag, unter Rückbildung von Salzsäure reducirend wirkt, wenn die Temperatur sich erhöht. Läfst man dasselbe Gasgemisch wiederholt durch die Röhre circuliren, so kann man bemerkenswerthe Quantitäten Eisen, das sich zuletzt in schönen glänzenden Krystallen absetzt, von einer Stelle zu der anderen treiben.

A. L. Beend[2]) empfiehlt zur *Reduction von Eisenoxydlösungen*, das amalgamirte Zink in einem aus einem durchlöcherten Platinblech hergestellten kleinen Behälter, der an einem dicken Platindraht befestigt ist, in die zu reducirende Flüssigkeit einzuführen, und ein anderes Platinblech so in diese Flüssigkeit hineinzustellen, dafs es mit dem Platindraht in Verbindung kommt, ohne jedoch das Zink direct zu berühren. Es wird so

[1]) Compt. rend. 102, 423. — [2]) Chem. News 53, 269.

ein galvanischer Contact hergestellt und es entwickelt sich reichlich Wasserstoffgas auf der Oberfläche des Blechs, ohne dafs dasselbe amalgamirt und in seiner reducirenden Wirkung beeinträchtigt werden kann.

C. L. Bloxam[1]) schlug zur *Darstellung von eisensaurem Kali* für *Vorlesungszwecke* folgendes Verfahren vor: Man setzt ein Stückchen Kalihydrat zu etwas Eisenchloridlösung, fügt dann einige Tropfen Brom hinzu und erwärmt, wenn nothwendig, gelinde. Die resultirende dunkle Masse löst sich in Wasser mit tiefrother Farbe, welche sich einige Stunden unzersetzt erhält. Chlorbaryum erzeugt einen purpurrothen schweren Niederschlag von *Baryumferrat.* Eine schöne rothe Lösung von *eisensaurem Kalk* erhält man auf Zusatz von etwas *Eisenchlorid* zu *Chlorkalk.* Auf der Bildung von Calciumferrat beruht auch die rothe Farbe, mit welcher sich manche Chlorkalksorten in Wasser lösen.

L. Pebal[2]) hat nähere Angaben über das *Kohlenstoffnickel* gemacht. Zur Darstellung des Rohnickels wurde Nickeloxydul in kurze cylindrische Stücke geformt und, in Zuckerkohle gebettet, in einem Porcellantiegel, welcher, mit Zuckerkohle umgeben, in einem gröfseren hessischen Tiegel stand, zwei Stunden lang im Coaksfeuer der Weifsgluth ausgesetzt. Nach dem Erkalten zeigten sich die Nickeloxydulstücke in Klümpchen von geschmolzenem metallischem *Nickel* verwandelt, welche auf ihrer Oberfläche mit Plättchen von Graphit bedeckt waren. Dieselben wurden in einer aus gebranntem Kalk auf der Drehbank cylindrisch gebohrten Form, welche mit Zuckerkohle umgeben und in einen hessischen Tiegel gestellt wurde, zusammengeschmolzen. Nach dem Abdrehen der äufseren Schicht hatte die Stange schönen Metallglanz. Die Bruchfläche zeigte gröfste Aehnlichkeit mit dem Gufseisen. Der beim Auflösen sich entwickelnde Wasserstoff hatte ähnlichen Geruch, wie der beim Auflösen von Eisen oder Zink entwickelte. Die Zusammensetzung des Nickels war: 1,13 Proc. Graphit mit 0,14 Proc. Asche und 0,98 Proc. Kohlen-

---

[1]) Chem. News **54**, 43. — [2]) Annal. Chem. **233**, 160.

stoff, 0,28 Proc. gebundener Kohlenstoff, 0,20 Proc. Eisen. Um zu ermitteln, ob ähnlich wie beim Eisen das Verhältnifs zwischen dem chemisch gebundenen und graphitischen Kohlenstoff durch das mehr oder weniger rasche Abkühlen geändert wird, wurde der Rest der Nickelstange in einem kleinen englischen Graphittiegel, der ganz von Kohle umgeben in einem gröfseren Tiegel stand, geschmolzen und in eine eiserne Höllensteinform ausgegossen. Der Bruch des erhaltenen blanken Stängelchens zeigte eine lichtere Farbe und ein feineres Korn, als die ursprüngliche Stange; auch die beim Auflösen zurückbleibenden Graphitblättchen waren viel kleiner als früher. Die Menge des Graphits betrug 0,92 Proc. mit 0,14 Proc. Asche und 0,78 Proc. Kohle, chemisch gebundener Kohlenstoff 0,61 Proc. Am Nickel bleibt daher, wie am Eisen, beim raschen Erstarren mehr Kohlenstoff chemisch gebunden und wird weniger Graphit ausgeschieden, als beim langsamen Erkalten. Die Fähigkeit des *Nickels*, Kohlenstoff aufzunehmen, ist geringer als die des Eisens.

F. Kehrman [1] hat eine neue Classe von *Verbindungen des Kobaltoxyds* dargestellt. Die Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminiums lösen sich bekanntlich leicht in wässeriger Oxalsäure und geben mit den Oxalaten der Alkali- und Erdalkalimetalle gut krystallisirende Doppelsalze, von denen die mit Kalium die allgemeine Formel $K_6M_2(C_2O_4)_6 . 6H_2O$ besitzen. Es schien daher nicht unwahrscheinlich, dafs auch Kobalt und Nickel unter geeigneten Bedingungen analoge Verbindungen bilden können. Es hat sich nun in der That gezeigt, dafs wenigstens das Kobaltoxyd eine Reihe gut krystallisirter, wenn auch unbeständiger Doppelsalze bilden kann. Das *Kalium-Kobaltioxalat*, $K_6Co_2(C_2O_4)_6 . 6H_2O$, bildet sich neben mehr oder weniger Oxydulsalz, wenn 1 Mol. frisch gefällten Kobaltoxydhydrats mit etwas mehr als 6 Mol. fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas fein gepulverter Oxalsäure und so viel Wasser vermischt wird, dafs ein dicker Brei entsteht, und dieses Gemisch 14 Tage bis 3 Wochen sich selbst überlassen wird. Man filtrirt die

[1]) Ber. 1886, 3101.

erhaltene tiefgrüne Lösung und versetzt dieselbe mit dem gleichen Volumen Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfällt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des Alkohols in möglichst wenig Wasser von 30° und läfst die filtrirte Lösung im Vacuum verdunsten, wobei man fast schwarze, prachtvoll ausgebildete, anscheinend monosymmetrische Krystalle, welche deutlichen Dichroismus (Dunkelblau und Smaragdgrün) zeigen, erhält. Durch kalt gesättigte Kochsalzlösung werden 3 Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in prächtigen Pyramidentetraëdern krystallisirende Tripelsalz, isomorph mit dem auf gleichem Wege zu erhaltenden Chromoxydsalz. Mit Chlorbaryum entsteht ein schwer lösliches, in grünen Nadeln ausfallendes *Baryumdoppelsalz*. Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; beim Kochen tritt jedoch rasch Zersetzung unter Kohlensäureentwickelung ein. Kohlensaure und ätzende Alkalien fällen schwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bilden sich Kobaltammoniakverbindungen; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium wirken schon in der Kälte reducirend.

G. Rousseau[1]) hatte früher[2]) im Zusammenschmelzen von Manganchlorür mit einem alkalischen oder erdalkalischen Chlorid eine allgemeine Methode kennen gelehrt, um *Manganite* darzustellen. Bei Weifsgluth entstand derart ein *Calciummanganit*, $MnO_2 . 2CaO$, während bei einer etwas niederen Temperatur ein *Calciumdimanganit*, $2MnO_2 . CaO$, sich bildete. Er schlofs daraus, dafs mit Erniedrigung der Temperatur das mit dem Kalk verbundene Manganhyperoxyd sich zu polymerisiren bestrebt sei. Es war zu erwarten, dafs bei noch niedrigeren Temperaturen diese Polymerisation zunehmen werde. In der That erhielt Er beim Erhitzen der Mischung von Manganchlorür und Calciumoxychlorid auf der Bunsen'schen Lampe während sechs Stunden einen Kranz von feinen schwarzen Nadeln, aus einem *Calciumtrimanganit*, $3MnO_2 . CaO$, bestehend. Es ist wahrscheinlich, dafs

[1]) Compt rend. 102, 425, 616. — [2]) JB. f. 1884, 1913.

man bei einer noch niedrigeren Temperatur noch condensirtere Producte erhalten wird, welche sich dem in der Kälte bereiteten Pentamanganit von Gorgeu[1]) nähern. Diese fortschreitende Polymerisation tritt jedoch nicht bei allen Manganiten ein. Diejenigen des *Strontians* und *Baryts* verhalten sich ganz anders. Erhitzt man eine Mischung von Chlorstrontium, Strontian und Chlormangan, so erhält man das *Strontiummanganit*, $MnO_2 . SrO$. Erhitzt man weniger stark, so entstehen feine schwarze Nadeln des *Strontiumdimanganits*, $2 MnO_2 . SrO$. Erhitzt man dieselbe Mischung bei noch niedrigerer Temperatur, so erhält man wieder das normale Manganit. Das Dimanganit des Strontians kann daher nur zwischen etwa 1000 und 1100° bestehen, bei niedrigeren oder höheren Temperaturen zersetzt es sich und geht in Monomanganit über. In ähnlicher Weise verhält sich auch das *Baryummanganit*. Bei hoher Temperatur (1100°) entsteht ausschliefslich das Monomanganit, bei etwas niedrigerer neigt sich die Zusammensetzung der Verbindung einem Dimanganit zu, erreicht gegen 1000° ein Maximum und bei noch niedrigerer Temperatur bildet sich wieder das Monomanganit zurück. Steigert man die Temperatur bis zur Weifsglühhitze, so verschwinden die Manganite und wandeln sich vollständig in Manganate um. Berücksichtigt man, dafs beim Erhitzen des Gemenges von Chlorstrontium und Strontian mit Manganchlorür zunächst Strontiummanganat entsteht, dafs sich dieses beim stärkeren Erhitzen in Sauerstoff und Manganit dissociirt, bei Weifsgluth aber wieder in Manganat umwandelt, so scheint die Zersetzung der erdalkalischen Manganate einen Kreis zu durchlaufen. Nahezu Null bei dunkler Rothgluth, wird dieselbe schon sehr bemerkbar in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Es entsteht ein Monomanganit. Bei einer Temperatur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Silbers und des Kupfers liegt, erreicht die Dissociation ihr Maximum unter Bildung eines Dimanganits, bei einer höheren Temperatur, zwischen dem Schmelzpunkte des Kupfers und des Goldes erscheint wieder das Monomanganit und bei einer noch höheren Temperatur (1500°

[1]) JB. f. 1862, 156.

beim Baryt, 1600° beim Strontian) wird wieder das Manganat zurückgebildet. Bei allen solchen Processen hat man zwei umgekehrte Wirkungen zu unterscheiden. Einerseits zersetzt sich das Manganat fortschreitend unter der Wirkung der Wärme, und bildet das unter den Versuchsbedingungen beständige Manganit; andererseits sucht in Berührung mit Luft das Manganit sich umzuwandeln in das Manganat, entsprechend dem *Princip der grössten Arbeit*. Da diese beiden Vorgänge bei jeder Temperatur von der dunkeln Rothgluth bis zur Weifsgluth zugleich wirksam sind, so resultirt daraus eine Reihe von *Gleichgewichtszuständen* zwischen dem Manganat, dem Manganit und dem atmosphärischen Sauerstoff. Bis zur Rothorangegluth überwiegt die *Dissociation* die chemische Wirkung, und man sieht daher eine beträchtliche Menge des Manganits entstehen. Aber diese Zersetzung ist begrenzt durch unaufhörliche Neubildung des Manganats. Es ist leicht, auf experimentellem Wege diese Oxydation zu zeigen. Man braucht nur das Baryum- oder Strontiummanganit in an freier Luft geschmolzenes Chlorür oder Bromür des entsprechenden Erdalkalimetalls einzutragen und man wird bei jeder Temperatur die sofortige Bildung von Manganat wahrnehmen. Bei Weifsgluth wird dagegen die chemische Wirkung vorherrschend. Dafs auch hierbei noch die Dissociation stattfindet, läfst sich nachweisen, wenn man den Tiegel, nachdem beim Erhitzen an der Luft die Bildung von Manganat stattgefunden hat, bedeckt und so der Luft den Zutritt verwehrt. Man findet dann nach einer halben Stunde mikroskopische Krystalle des Manganits, die sich von den grünen Flocken des Manganats durch Abschlämmen trennen lassen. Die oben angeführte Anomalie ist daher nur eine scheinbare. In Wirklichkeit wächst die Dissociationsspannung mit der *Temperatur* in Uebereinstimmung mit dem allgemeinen Gesetze der endothermischen und umkehrbaren Processe. Aber bei Mitwirkung der Luft wird die Erscheinung maskirt durch das entgegengesetzte Spiel der chemischen Wirkung. Darin liegt der Schlüssel der Umkehrung der Reactionen. Während die Gröfse der Dissociation regelmäfsig zunimmt, schreitet die Aenderung der bei der Bildung des Manganats aus Manganit

und Sauerstoff entwickelten Wärme von Beginn der lebhaften Rothgluth an rascher fort und erreicht schliefslich einen solchen Werth, dafs die Menge des in der Zeiteinheit gebildeten Manganats eine gröfsere wird als diejenige, welche sich unter der Wirkung der Wärme zersetzen kann, so dafs bald alles Manganit verschwunden sein wird.

Zur Darstellung der *Manganite der Alkalimetalle* bedarf die oben erwähnte Methode einer kleinen Modification, die Er [1]) in einer weiteren Mittheilung wie folgt beschreibt. Man schmilzt in einem Platintiegel 3 g caustisches Natron, setzt dann 1,5 g getrocknetes Manganchlorür und schliefslich 3 g Natronsalpeter hinzu. Man hält das Ganze bei Dunkelrothgluth unter häufigem Umrühren im Schmelzen. Wenn der gröfste Theil des Nitrats zersetzt ist, erhöht man die Temperatur bis zu dem Punkte, bei welchem sich das Natron verflüchtigt, und erhitzt noch etwa vier Stunden. Man findet dann die Wände des Tiegels mit mikroskopischen Krystallen bekleidet, welche sich leicht durch kochendes Wasser reinigen lassen und aus kleinen, schwarzen, seidenartigen Nadeln der *Natriumverbindung* $12 MnO_2 . Na_2O$ bestehen. Die Gegenwart des durch die doppelte Zersetzung zwischen Manganchlorür und Natronhydrat entstehenden Chlornatriums ist eine unerläfsliche Bedingung für das Entstehen dieser Krystalle. Ersetzt man das Manganchlorür durch Carbonat oder Dioxyd, so erhält man nur amorphe, braune Flocken. Das Kochsalz spielt daher hier eine ähnliche Rolle, wie bei der bekannten Darstellung der krystallisirten Oxyde des Eisens und Chroms. Die Verbindung $12 MnO_2 . Na_2O$ entspricht einem Grenzzustande der Condensation. Bedeckt man den Tiegel und sammelt man das Manganit, bevor alles Natron verdampft ist, so erhält man weniger complicirte Manganite. Die sonderbaren, bei den Manganiten der Erdalkalimetalle erwähnten molekularen Aenderungen lassen sich auch bei dem *Natriummanganit* hervorbringen, wenn man die Temperatur verändert. Bei der Schmelztemperatur des Kupfers entsteht noch das obige Manganit,

[1]) Compt. rend. 103, 261.

aber schon gegen die Orangegluth bildet sich eine neue Verbindung. Um dieselbe zu erhalten, setzt man, wenn das Alkali verflüchtigt ist, 10 g verknistertes Kochsalz hinzu. Wenn das Ganze schmilzt, wird umgerührt und stärker erhitzt. Das Kochsalz verdampft rasch, und es ensteht ein Kranz von schwarzen, glänzenden Lamellen, welche unter dem Mikroskope in Form deutlicher Rhomboëder erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist $5 MnO_2 . Na_2O$. Erhitzt man bei Weifsgluth unter ganz ähnlichen Bedingungen, so erhält man wieder das Manganit, $12 MnO_2 . Na_2O$. Die Zersetzung des *Natriummanganits* durchläuft daher einen ganz ähnlichen Kreislauf, wie er bei den erdalkalischen Manganiten gezeigt wurde. Die Existenz solcher complicirter Verbindungen vom Typus $5 MnO_2 . R_2O$ und $12 MnO_2 . R_2O$ bietet einiges Interesse. Sie zeigt, dafs die manganige Säure MnO_2 sich zu grösseren Molekülen in ähnlicher Weise anzuhäufen vermag, wie dies bei der Kieselsäure, Molybdänsäure und den meisten schwachen Metallsäuren der Fall ist.

F. M. Raoult[1]) hat das *Kaliumpermanganat* mit Hinsicht darauf untersucht, ob es nicht als $KHMnO_4$, d. h. als saures Manganat, zu betrachten ist. Die Menge des Wassers, die sich bei der Zersetzung bildet, läfst jedoch eine solche Annahme nicht zu. Auch für das *Natriumpermanganat* ist die Formel $NaMnO_4 . 3 H_2O$ die einzig zulässige.

Nach T. Klobb[2]) können verschiedene *Metallpermanganate mit Ammoniak* ziemlich beständige Verbindungen eingehen. *Uebermangansaures Silber-Ammoniak* erhält man, wenn man eine Lösung von Kaliumpermanganat mit Ammoniak sättigt, und eine Lösung von Silbernitrat (1 : 10) hinzufügt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird auf Schiefsbaumwolle gesammelt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Kalk, der mit etwas Chlorammonium vermischt ist, getrocknet. Es ist ein violettes Pulver, unter dem Mikroskop rhombische Blättchen zeigend, wenig löslich in kaltem, mehr in heifsem Wasser, das sich nach und nach unter Verlust von Ammoniak zersetzt und sich in ein

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 805. — [2]) Compt. rend. 103, 384.

unlösliches Pulver verwandelt; esexplodirt unter dem Hammer. Behandelt man in gleicher Weise *Kupfer-*, *Cadmium-*, *Nickel-*, *Zink-* und *Magnesiumsalze*, so erhält man analoge Verbindungen. Die Kobaltsalze geben wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit nur einen braunen Niederschlag. Mit *Luteokobaltchlorid* erhält man auf Zusatz von Kaliumpermanganat einen krystallinischen schwarzen Niederschlag, welcher aus heifsem Wasser in kleinen glänzenden Würfeln, Octaëdern oder Würfeloctaëdern krystallisirt. Wendet man einen Ueberschufs von Luteokobaltchlorid an, so entstehen hexagonale Blättchen von einem prächtigen Violett. Der neue Körper enthält noch Chlor.

Nach M. Hönig und E. Zatzek[1]) ist im Gegensatze zu den Angaben von Gläser[2]) die Oxydation des *thioschwefelsauren Natrons durch Chamäleonlösung* auch in der Kochhitze nur in alkalischer, nicht aber in neutraler Lösung eine vollständige. Es geht dies daraus hervor, dafs das Filtrat nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch Chlorbaryum mit Bromwasser einen neuen Niederschlag giebt. Wahrscheinlich wird ein kleiner Theil nur zu Dithionsäure oxydirt, welche von der Chamäleonlösung in der Siedehitze nicht verändert wird. In ähnlicher Weise werden auch Glycerin und Alkohol nur in stark alkalischer Lösung durch Chamäleon vollständig oxydirt. Bezüglich der Zusammensetzung des bei der Einwirkung von Permanganat in neutraler Lösung entstehenden Niederschlages, wofür Stingl und Morawski[3]) die Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ aufgestellt haben, machen Sie auf die Veränderlichkeit desselben durch Auswaschen aufmerksam.

Dagegen bemerkte M. Gläser[4]), dafs die Menge des unoxydirt gebliebenen Natriumthiosulfats beim Kochen mit verdünnter Permanganatlösung höchstens einige Procente betrage (1,98 bis 2,69 Proc.), bei überschüssigem Permanganat und längerem Kochen noch weiter herabgedrückt und bei Anwendung von concentrirterer Permanganatlösung eine vollständige werden könne. Was die constante Zusammensetzung des bei der Ein-

[1]) Monatsh. Chem. 7, 48. — [2]) JB. f. 1885, 520. — [3]) JB. f. 1878, 275. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 651.

wirkung des Permanganats entstandenen *Kaliummanganits*, $KH_3Mn_4O_{10}$, anbelangt, so hebt Er hervor, dafs sich Seine Angaben immer nur auf das in neutraler Lösung bei Kochhitze entstandene beziehen, und dafs unter diesen Umständen der Mangangehalt des Niederschlages constant ca. 52 Proc. beträgt, was am besten der Formel $KH_3Mn_4O_{10}$ entspricht.

E. Claassen[1]) hat beim Zusammenschmelzen eines vanadin- und manganhaltigen Eisenerzes mit dem sechsfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Schwefel und Kaliumcarbonat eine viel Manganat enthaltende Schmelze erhalten, und schliefst daraus auf die Löslichkeit des *Schwefelmangans* in schmelzendem Kaliumsulfid.

O. T. Christensen[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Versuche über die *Chemie des Mangans* nachgewiesen, dafs die von Nicklés[4]) bei der Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Aether auf Mangansuperoxyd entstehende grüne Verbindung in Uebereinstimmung mit Versuchen von Pickering[5]) nicht Mangantetrachlorid, $MnCl_4$, wie Nicklés[4]) annahm, sondern *Mangansesquichlorid*, Mn_2Cl_6, ist. Auch durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf reines Manganhyperoxyd bildet sich nicht Mangantetrafluorid, sondern auch nur *Mangansesquifluorid*, und das von Nicklés[6]) dargestellte *Doppelsalz* mit *Fluorkalium* ist nicht nach $2KF.MnF_4$, sondern nach $4KF.Mn_2F_6.2H_2O$ zusammengesetzt und entspricht demnach einer ganzen Reihe von Doppelsalzen, in welchen das Kalium durch andere Alkalimetalle, das Mangan durch Eisen, Chrom, Aluminium oder durch Platinmetalle ersetzt ist. Die unrichtige Formel von Nicklés erklärt sich daraus, dafs Dieser nicht das wirksame Fluor jodometrisch bestimmt hat, und dafs in der procentischen Berechnung die beiden Formeln nur wenig von einander abweichen. Das Uebersehen des Krystallwassers hat seinen Grund darin, dafs das Doppelsalz bei 100° noch kein Wasser abgiebt. Er hat das Doppelsalz nach verschiedenen Methoden, sowohl durch Auflösen

[1]) Am. Chem. J. 8, 436. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 41. — [3]) JB. f. 1883, 365 u. ff. — [4]) JB. f. 1865, 225; f. 1866, 263. — [5]) JB. f. 1879, 265. — [6]) JB. f. 1867, 251; f. 1868, 229.

von Manganhyperoxyd in Flufssäure und Fällen mit Fluorkalium, als auch durch Schmelzen von Mangandioxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen der Schmelze dargestellt. Analog hat Er auch die *Doppelfluoride*, $4\,NaF \,.\, Mn_2F_6$ und $4\,NH_4F \,.\, Mn_2F_6$, welche beide wasserfrei sind, dargestellt. Alle drei Salze sind roth und werden durch Wasser vollständig zersetzt. Im Vergleich damit hat Er auch noch andere Salze dargestellt, welche zum Theil schon früher untersucht waren: *Eisenfluorid-Fluorkalium*, $4\,KF \,.\, Fe_2F_6 \,.\, 2\,H_2O$, entsteht durch Schmelzen von Eisenoxyd mit saurem Fluorkalium und Auslaugen mit flufssäurehaltigem Wasser; *Chromidfluorkalium*, $6\,KF \,.\, Cr_2F_6$, auf analoge Weise; ein anderes Salz, $4\,KF \,.\, Cr_2F_6 \,.\, 2H_2O$, durch Fällen von Chromidfluorid in flufssaurer Lösung mit Fluorkalium. Ferner hat Er *Manganidfluorsilber*, $2\,AgF \,.\, Mn_2F_6 \,.\, 14\,H_2O$, und *Doppelsalze des Manganidfluorids mit Zink-, Kobalt- und Nickelfluorid* dargestellt, welche der Formel $2\,RF_2 \,.\, Mn_2F_6 \,.\, 8\,H_2O$ entsprechen und sehr gut krystallisiren. Die erwähnten Doppelsalze sind den schon früher bekannten Doppelsalzen von Aluminium, Eisen und Chrom analog, und damit ist auch die Analogie des Manganoxyds mit den erwähnten Sesquioxyden bestätigt. Er hat ferner, da das Atomgewicht des Mangans sehr genau bekannt ist, die leicht sehr rein darzustellende Verbindung $4\,NH_4F \,.\, Mn_2F_6$ benutzt, um das *Atomgewicht des Fluors* zu bestimmen. Als Mittel von vier Versuchen wurde gefunden für Wasserstoff = 1, F = 18,94, für O = 16, F = 19,00. Schliefslich hat Er noch das Verhalten der *Manganiddoppelfluoride* gegenüber dem elektrischen Strom untersucht. Bei der *Elektrolyse* der Lösung von Mn_2F_6 in Flufssäure bildet sich, wenn der positive Pol eine grofse Fläche bietet, stets eine reichliche Menge Uebermangansäure. Diese Reaction ist so scharf, dafs selbst minimale Mengen eines Mangansalzes, in Flufssäure gelöst und dem Strom ausgesetzt, fast augenblicklich die rothviolette Farbe der Uebermangansäure erkennen lassen. Beim Erhitzen der höheren Mangandoppelfluoride, besonders des Natriumdoppelsalzes im Platinrohr in reinem Sauerstoff oder Stickstoff, wird ein wenig einer Luftart (vielleicht *Fluor*) entwickelt, welche aus Jod- oder Bromkalium die Halogene frei

macht. Später wird das Platinrohr porös, die Verbrennungsproducte dringen ein und es tritt dann Fluorwasserstoff auf. Im wasserfreien Zustande werden die genannten Doppelfluoride nur wenig durch die Hitze angegriffen.

J. Beckenkamp[1]) hat die Elasticitätscoefficienten des *Chrom- und Eisenalauns* bestimmt.

	$E\perp:\infty 0 \infty$	$E\perp:\infty 0$	$\frac{E \infty 0 \infty}{E \infty 0}$
Chromalaun	1608	1771	0,90
Eisenalaun	—	1862	—

Martinon[2]) hat die Einwirkung des *Wasserstoffhyperoxyds auf die Oxyde des Chroms* näher untersucht. Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die *Chromsäure* hat bekanntlich die Bildung einer blauen Verbindung zur Folge, welche nach einiger Zeit, wenn eine Mineralsäure zugegen ist, sich in ein Chromoxydsalz verwandelt, indem sich gleichzeitig Sauerstoff entwickelt. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung $2 CrO_3 + 4 H_2O_2 + 3 SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + O_7 + 7 H_2O$. Es läfst sich ferner constatiren, dafs das Maximum der Blaufärbung eintritt, wenn 1 Mol. Chromsäure mit 2 Mol. Wasserstoffhyperoxyd gemengt wird. Die *Ueberchromsäure* wäre danach ein Additionsproduct $CrO_3 . 2 H_2O_2$[3]). Dasselbe ist blau in saurer, schmutzig roth in neutraler Lösung. Digerirt man daher die blaue ätherische Lösung mit schwach alkalisch gemachtem Wasser, oder mit solchem, das Calciumcarbonat suspendirt enthält, so entfärbt sich der Aether und das Wasser nimmt eine röthliche Färbung an, die bald verschwindet. Fügt man zu reiner Chromsäure- oder Kaliumdichromatlösung Wasserstoffhyperoxyd, so tritt diese Rothfärbung augenblicklich ein, dieselbe verschwindet jedoch rasch, es entwickelt sich Sauerstoff und es wird Chromsäure regenerirt. In saurer Lösung zersetzt sich das Additionsproduct langsam in Chromoxydsalz und Sauerstoff, in neutraler und besonders alkalischer Lösung rasch in Chromsäure oder Chromat.

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 419. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 862. — [3]) Im Original steht irrthümlich $Cr_2O_7H_4$.

Wirkt Wasserstoffhyperoxyd auf *Chromdioxyd*, CrO_2, ein, so bildet sich in alkalischer Lösung ein Chromat ohne Entwickelung von Sauerstoff, in saurer Lösung entsteht ein Chromoxydsalz und Sauerstoff, indem zuerst das blaue Additionsproduct auftritt. Das Chromdioxyd verhält sich somit genau wie eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd. Auf *Chromoxyd* wirkt in saurer Lösung das Wasserstoffhyperoxyd nicht ein; in alkalischer bildet sich sofort ein Chromat.

A. Stanley [1]) machte einige Angaben über die Eigenschaften des *Natriumdichromats*, $Na_2Cr_2O_7 . 2H_2O$. Dasselbe krystallisirt in tiefrothen Prismen oder Tafeln des triklinen Systems vom spec. Gew. 2,5206 bei 13°, ist zerfliefslich und löst sich in Wasser unter Temperaturerniedrigung; das wasserfreie Dichromat dagegen unter Wärmeentwickelung. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst ungefähr das gleiche Gewicht Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 107,2, bei 15° 109,2, bei 30° 116,6, bei 80° 142,8, bei 100° 162,8, bei 139° 209,7 Thle. Salz. Die concentrirte Lösung siedet bei 139°. Das Chromat ist nicht in Aether, etwas löslich in Alkohol. Das specifische Gewicht der Lösung ergiebt sich aus folgender Tabelle:

1 Proc.	1,007	20 Proc.	1,141	40 Proc.	1,280
5 „	1,035	25 „	1,171	45 „	1,313
10 „	1,071	30 „	1,208	50 „	1,343
15 „	1,105	35 „	1,245		

Das Salz ist sehr hygroskopisch; seine wasseranziehende Kraft beträgt ungefähr $^1/_3$ von der des Chlorcalciums. Das wasserfreie Dichromat schmilzt bei 320° zu einer dunkelrothen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in denselben Formen erstarrt, wie das aus wässeriger Lösung abgeschiedene wasserhaltige Salz. Bei wenig höherer Temperatur zersetzt es sich in neutrales Salz und Chromoxyd; bei 400° beginnt die Entwickelung von Sauerstoff, welche bei Dunkelrothgluth heftig wird. Beim Krystallisiren aus einer wässerigen Chromsäurelösung scheiden sich dunkel-

[1]) Chem. News 54, 194.

rothe Krystalle von *Natriumtrichromat*, $Na_2Cr_3O_{10}$, ab. Dieselben sind sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich. Versetzt man die Dichromatlösung mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, so erhält man ein braunes, mikrokrystallinisches Pulver einer Verbindung von *Natriumchromat mit einem basischen Kupferchromat.* Beim Sättigen mit Magnesia erhält man das *Natrium-Magnesiumchromat* in gelben vierseitigen Prismen.

A. Recoura[1]) hat die isomeren Zustände des *Chromsesquichlorids* auf *thermochemischem* Wege festzustellen versucht. Das *grüne Chromchlorid* erhält man leicht im krystallisirten Zustande, wenn man seine gesättigte wässerige Lösung mit Salzsäuregas sättigt. Es scheiden sich smaragdgrüne Krystalle aus, die man auf einer porösen Unterlage über Schwefelsäure trocknet und die dann noch 13 Aeq. Krystallwasser enthalten. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; 100 Thle. desselben lösen ungefähr 130 Thle. bei 15°. Die *Lösungswärme* ist so unbedeutend (0,04 cal.), dafs sie vernachlässigt werden kann. Die Lösungen geben ein *Absorptionsspectrum*, das in einem einzigen grünen Streifen besteht. Die Flamme einer Kerze, durch diese Lösung betrachtet, erscheint vollkommen grün. Es ist dies ein wichtiges Charakteristicum, welches die Aenderung der Lösungen zu beurtheilen gestattet. Ueberläfst man eine solche Lösung sich selbst, so ändert sich allmählich ihre Farbe, das Grün wird dunkler und nach etwa 12 Tagen ist die Lösung blauviolett geworden. Eine Kerzenflamme erscheint jetzt rothviolett, der grüne Streifen des Absorptionsspectrums ist von einem mehr oder weniger intensiven rothen Streifen begleitet. Die Umwandlung der grünen in violette Lösungen kann sofort und vollständig bewirkt werden, wenn man die grüne Lösung mit einer äquivalenten Menge Natron fällt und dann sofort mit einer äquivalenten Menge Salzsäure wieder löst. Die hierbei stattfindenden Vorgänge lassen sich auf calorimetrischem Wege feststellen. Man löst das krystallisirte Chlorid in Wasser, fällt unmittelbar mit 3 Aeq. Natronhydrat und löst wieder das gefällte Chromhydroxyd mit 3 Aeq. Salzsäure. Man

---

[1]) Compt. rend. 102, 515.

erhält auf diese Weise eine violette Lösung, mit welcher man die beiden vorhergehenden Operationen wiederholt. Folgendes waren die Resultate:

1. $CrCl_3$ grün gelöst + 3 NaOH gelöst
   = 3 NaCl gelöst + $Cr(OH)_3$ gefällt 31,5 cal
2. $Cr(OH)_3$ gefällt + 3 HCl gelöst
   = $CrCl_3$ blau gelöst . . . . 20,7 „
3. $CrCl_3$ blau gelöst + 3 NaOH gelöst
   = 3 NaCl gelöst + $Cr(OH)_3$ gefällt 22,2 „
4. $Cr(OH)_3$ gefällt + 3 HCl gelöst
   = $CrCl_3$ blau gelöst . . . . 20,4 „

Die Summe der bei den beiden ersten Reactionen frei werdenden Wärme, abzüglich des Dreifachen der Lösungswärme des NaOH in HCl (3 × 14,25 = 42,75) giebt die Wärmemenge, die bei der Umwandlung der grünen Lösung in die blaue entwickelt worden ist, somit 9,4 cal. Die weiteren Versuche 2, 3 und 4 zeigen, dafs die violette Lösung ein definitiver Zustand ist, und dafs die *Neutralisationswärme* des *Chromhydroxyds* sowie der Salzsäure 20,7 = 3 × 6,9 beträgt, welche auch schon nach anderen Methoden festgestellt worden ist. Sättigt man eine ältere Lösung des *Chromchlorids* mit Natronhydrat, so erhält man nur eine Wärmeentbindung von + 22,0 cal., ein Beweis, dafs hier der Uebergang in die blaue Lösung schon gröfstentheils stattgefunden hat. — Derselbe[1]) hat auch das der violetten Lösung zu Grunde liegende *Chromchlorid* im festen Zustande dargestellt. Wenn man eine passend verdünnte (gleiches Gewicht grünes Chlorid und Wasser) Chromchloridlösung einige Minuten auf 80° erwärmt und hierauf bei 100° mit Salzsäuregas behandelt, so erhält man einen grauen, pulverigen Niederschlag, welchen man sofort von der Lösung trennt und auf einer porösen Platte trocknet. Die Zusammensetzung dieses grauen Chromchlorids ist dieselbe, wie die des grünen; es enthält auch 13 Aeq. Krystallwasser. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und giebt sofort eine blauviolette Lösung, welche mit der aus der grünen Lösung er-

---

[1]) Compt. rend. 102, 548.

haltenen identisch ist. Der blauviolette Zustand entspricht daher einer besonderen *isomeren Modification* des Chromchlorids. Während das grüne Chlorid sich mit kaum merkbarer Wärmeentwickelung in Wasser löst, ist die *Wärmemenge* bei dem grauen Hydrat sehr beträchtlich, + 12,02 cal. Der Uebergang der grünen Lösung in die blaue vollzieht sich unter einer Wämeentbindung von + 9,4 cal., der Uebergang des festen grünen Chlorids in das feste graue würde im Gegentheil eine Wärmeabsorption von — 2,66 cal. beanspruchen. Die Reaction ist daher eine umkehrbare. Während die blaue Lösung der stabile Zustand einer verdünnten Lösung des Chromchlorids ist, ist das grüne Chlorid der stabile Zustand der festen oder einer sehr concentrirten Lösung desselben. Löst man das wasserfreie Chromchlorid unter Zusatz von etwas Chromchlorür, so erhält man eine grüne Lösung, aus welcher sich das feste grüne Chlorid abscheiden läfst. Die beim Neutralisiren einer solchen Lösung mit Natronhydrat erhaltene Wärmemenge ist 26,2 cal., sie ist daher etwas niedriger als die des krystallisirten grünen Chlorids, und es ist dieser Unterschied ohne Zweifel auf den eigenthümlichen Vorgang der Lösung des wasserfreien Chlorids mit Hülfe des Chromchlorürs zurückzuführen.

Derselbe[1]) hat die Umwandlung des *Chromchlorürs* in *Chromchlorid*, sowie die verschiedenen Molekularzustände des *Chromoxyds* noch näher untersucht. Die auf indirectem Wege ermittelte *Verbindungswärme* von 1 Atom Cl mit Chromchlorür, $CrCl_2$, beide im festen Zustande, beträgt + 39,4 cal. Im gelösten Zustande findet eine noch beträchtlichere Wärmeentwickelung statt:

$CrCl_2$ (gelöst) + Cl Gas = $CrCl_3$ (grün gelöst) + 51,4 cal.
$CrCl_2$ „ + Cl „ = $CrCl_3$ (violett „) + 60,8 „

Seine Versuche ergaben ferner, dafs das aus Chromsesquichlorid durch Natronhydrat gefällte *Chromhydroxyd* verschieden ist von dem, welches sich aus dem bei der Oxydation des Chromchlorürs entstehenden Oxychlorid Cr_2OCl_4 erhalten läfst. Dieser

[1]) Compt. rend. 102, 865.

Unterschied ergiebt sich aus der unmittelbar nach der Fällung ermittelten verschiedenen *Lösungswärme* in Salzsäure. Dieselbe beträgt für

$Cr(OH)_3$ (gefällt aus $Cr\,Cl_3$) + 3HCl (gelöst) . . . + 20,7 cal.
$Cr(OH)_3$ (gefällt aus Cr_2OCl_4) + 3HCl „ . . . + 14,2 „

Dieser Unterschied besteht ferner in der eigenthümlichen Thatsache, dafs sich das erstere mit 3HCl, das letztere nur mit 2HCl verbindet, denn beim Lösen des letzteren Oxyds in nur 2 HCl wird fast dieselbe Wärme (+ 14,1 cal.) entwickelt, wie mit 3HCl. Um diese Hydroxyde des Chroms in einen identischen Zustand überzuführen, liefs Er überschüssiges Natron darauf einwirken. 9 Mol. NaOH genügen, um das aus dem Sesquichlorid erhaltene Hydroxyd wieder zu lösen. Neutralisirt man nun das Natron durch Salzsäure, so wird Chromhydroxyd wieder gefällt, aber in einer neuen Modification, die beim Lösen in Salzsäure noch weniger Wärme entwickelt: $Cr(OH)_3$ + 3HCl gelöst . . . 9,9 cal. Das aus dem Oxychlorid abgeschiedene Hydroxyd bedarf nur 3 Mol. Natronhydrat, um es zu lösen und in denselben Endzustand wie das vorhergehende überzuführen. Dieses so modificirte Chromhydroxyd verbindet sich von nun an nur noch mit 2 Mol. Salzsäure. Nach diesen Beobachtungen giebt es drei verschiedene Modificationen des *Chromhydroxyds.* Die eine erhält man aus einem der beiden isomeren Chromchloride durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natronhydrat. Sie ist dadurch charakterisirt, dafs sie sich mit 3 Mol. HCl verbindet. Behandelt man sie unmittelbar nach der Fällung mit nur 2 Mol. HCl, so wird nur eine Wärme von + 12,5 cal. entwickelt; setzt man noch ein drittes Molekül hinzu, so findet eine weitere Wärmeentwickelung von + 8,2 cal. statt, und man erhält eine Lösung des blauvioletten Chlorids. Es scheint danach, als ob den beiden isomeren Zuständen des Chromchlorids nur ein einziges Oxyd entspräche. Ein anderes Hydroxyd wird auf die gleiche Weise aus dem durch Oxydation des Chromchlorürs gebildeten Chromoxychlorid gefällt. Dasselbe verbindet sich nur mit 2 Mol. HCl unter Entwickelung von + 14,1 cal. Ein drittes Molekül verursacht keine bemerkbare

Wärmeentwickelung mehr. Man erhält eine grüne Lösung. Eine dritte, die stabilste Modification des Hydroxyds, wird aus der alkalischen Lösung des Chromoxyds durch Säure gefällt, verbindet sich auch nur mit 2 Mol. Salzsäure unter Entbindung von + 10 cal. und entwickelt mit einem dritten Molekül keine weitere Wärme mehr. Die beiden ersten Modificationen sind unbeständig und scheinen sich beim Stehen allmählich in die letztere umzuwandeln.

In einer späteren Mittheilung theilte Er [1]) noch Versuche mit, welche die directere *Umwandlung des Chromchlorürs in das Chlorid* bezweckten, um zu erfahren, welches Chlorid hierbei erhalten wird. Bei dem einen Verfahren bestand die Reaction darin, dafs Er das Chromchlorür oxydirte und das erhaltene Oxychlorid mit Salzsäure in das Sesquichlorid verwandelte. In den verdünnten Lösungen, wie sie zu Wärmemessungen dienen, bildet sich kein Sesquichlorid; das Oxychlorid und die Säure wirken nicht merkbar auf einander. In concentrirten oder sehr salzsäurereichen Lösungen findet dagegen die Umwandlung leicht statt. Oxydirt man daher eine mit Chromchlorür gesättigte Lösung mit Luft und leitet einen Strom von Chlorwasserstoff hindurch, so fällt ein graublaues Pulver des schon beschriebenen Chlorids, $Cr_2Cl_6 . 13H_2O$, heraus. Nimmt man dagegen eine schon vorher mit rauchender Salzsäure vermischte Lösung des Chlorürs und oxydirt dann, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung, und beim Einleiten von Salzsäuregas wird die grüne Modification des Chromchlorids, $Cr_2Cl_6 . 13H_2O$, abgeschieden. Leitet man in die wässerige Lösung des krystallisirten Chromchlorids einen Strom Salzsäuregas, so fällt zuerst ein Theil des gelösten Chlorids heraus, bei längerem Einleiten wird die Lösung braun und zuletzt braunroth. Die nach den beiden vorhergehenden Reactionen gebildeten Sesquichloride zeigen in Lösung die Eigenthümlichkeit, dafs sie sich durch Salzsäure fast augenblicklich in eine braune Flüssigkeit umwandeln lassen. Diese braune Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, wird sofort grün. Sie enthält ein *Chorhydrat des Chromsesqui-*

[1]) Compt. rend. 102, 921.

chlorids, das noch nicht isolirt werden konnte. Behandelt man die braune Lösung mit Aether, so entsteht ein grüner Niederschlag, der auf 1 $CrCl_3$ mehr als 2 HCl enthält. Ein drittes Verfahren zur Ueberführung des Chromchlorürs in Chlorid, das Er untersuchte, bestand in der Einwirkung des Chlors auf das Chlorür. Er erhielt dabei eine grüne Lösung, welche durch ihren schwachen Dichroismus, sowie durch die beim Neutralisiren auftretende Wärmemenge erkennen läfst, dafs sie sich auf dem Wege der Umwandlung befindet. Operirt man mit einer concentrirten Lösung derart, dafs man auf festes Chromchlorür, das mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge versetzt ist, Chlorgas einwirken läfst, so erhält man eine grüne Flüssigkeit mit schwachem Dichroismus, aus welcher sich beim Einleiten von Salzsäure das grüne Chlorid, $Cr_2Cl_6 . 13H_2O$, fällen läfst. Alle diese Erscheinungen sind aber genau dieselben, wie Er sie beim Lösen des wasserfreien Chromchlorids unter Mitwirkung von etwas Chromchlorür beobachtet hat, und Er schliefst daraus, dafs die Hypothese von Löwel über die Wirkung des Chromchlorürs oder eines anderen Chromosalzes oder sonst kräftigen Reductionsmittels die richtige sei. Diese Wirkung besteht darin, dafs dem Chromchlorid ein Theil seines Chlors entzogen wird, das sich mit dem Chromchlorür zu gelöstem Chromchlorid verbindet, während gleichzeitig wieder genau dieselbe Menge Chromchlorür erzeugt wird, welche zum Lösen einer weiteren Menge von Chromchlorid erforderlich ist.

A. C. Oudemans[1]) hat die Zersetzung des *chlorchromsauren und fluorchromsauren Kaliums* durch die Hitze untersucht und nachgewiesen, dafs das Kaliumchlorochromat in geschlossenen Gefäfsen sich entsprechend der Gleichung $4CrO_3ClK = K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3 + 2KCl + Cl_2 + O_2$ zersetzt, und nicht, wie Streng[2]) und Gentele[3]) annehmen, alles Chlor verliert. Erhitzt man das Chlorochromat im offenen Porcellantiegel, so treten je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene secundäre Erscheinungen hinzu, welche

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 111. — [2]) JB. f. 1864, 233. — [3]) Wagner's JB. f. 1861, 177.

das Endresultat verändern. Solche sind: die Verflüchtigung des Chlorkaliums; die Zersetzung des Dichromats in neutrales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff; die Bildung von neutralem Chromat durch die gegenseitige Einwirkung des Chlorkaliums, des Chromoxyds, des Luftsauerstoffs und des bei der Verbrennung des Heizgases entstehenden Wasserdampfes. Die Zersetzung des Kaliumfluorchromats, CrO_3FK, erfolgt in ganz analoger Weise, wie es schon Streng angegeben, und man hat wahrscheinlich dadurch ein Mittel, um sich freies *Fluor* zu verschaffen.

V. Oliveri[1]) hat durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 60 g Kaliumdichromat und 30 g Flufsspath mit 100 g rauchender Schwefelsäure in einer Platinretorte, sowie Hindurchleiten der rothen Dämpfe durch eine mittelst Kältemischung abgekühlte Platinröhre eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die aus *Chromoxyfluorid* (Fluorchromsäure), CrO_2F_2, bestand, welches die analoge Zusammensetzung mit dem auf ähnliche Weise erhaltenen Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2, besitzt. Leitet man die Dämpfe der *Fluorchromsäure über Toluol*, so erhält man eine braunschwarze Masse, welche nach der von Etard[2]) für das Einwirkungsproduct der Chlorchromsäure auf *Toluol* ausgesprochenen Ansicht die Zusammensetzung $C_6H_5CH(OCrF_2OH)_2$ besitzen und beim Behandeln mit Wasser in Fluorwasserstoff, Chromdioxyd und Benzaldehyd zerfallen wird. Thatsächlich läfst sich auch beim Behandeln des schwarzen Products mit Wasser das Auftreten eines Bittermandelgeruchs nachweisen, und durch die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Alkali die Gegenwart des Benzaldehyds feststellen.

S. Rideal[3]) hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Chromoxychlorid* näher untersucht und gefunden, dafs das erhaltene Product keinen Stickstoff enthält, und daher wesentlich abweicht von dem aus Chromchlorid und Ammoniak erhaltenen, welches nach Schrötter[4]) aus einem *Chromnitrid*, Cr_3N_4, besteht. Die Reaction zwischen dem Ammoniak und Chromoxychlorid findet

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 218. — [2]) JB. f. 1878, 319; f. 1881, 234. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 367. — [4]) Ann. Chem. 37, 148.

im Wesentlichen nach folgender Gleichung statt: $3CrO_2Cl_2 + 8NH_3 = 6NH_4Cl + CrO_3.Cr_2O_3 + N_2$. Dabei entsteht also auch freier Stickstoff. Das grünlichbraune, nicht flüchtige Zersetzungsproduct giebt beim Kochen eine gelbe Lösung, aus welcher Ammoniak braunes chromsaures Chromoxyd fällt, während ein Rückstand von Chromoxyd hinterbleibt[1]).

K. Kraut[2]) stellt *Chromammoniakverbindungen* in der *Vorlesung* dar, indem Er in einem Erlenmeyer'schen Kolben 30 g Zinkblech mit 20 g Kaliumdichromat zusammenbringt, den Kolben mit einem Kork verschliefst, durch welchen ein Hahntrichter, eine kurze, rechtwinkelig gebogene und eine zweischenkelige Glasröhre hindurchgehen, deren einer Schenkel bis auf den Boden des Kolbens hinabreicht. Man läfst nun durch den Trichter concentrirte Salzsäure hinabfliefsen, treibt die bald reducirte blaue Chromchlorürlösung durch Verschliefsen der kurzen Knieröhre mit dem Finger in eiskaltes, mit Salmiak gesättigtes Ammoniakwasser und bringt dieselbe durch heftiges Schütteln mit Luft in Berührung. Die vorher dunkelblaue Lösung nimmt eine blutrothe Farbe an und scheidet reichliche Mengen von *Rhodochromchlorid* aus.

G. v. Knorre[3]) versuchte durch Darstellung von *Doppelsalzen der Wolframsäure* eine bestimmte Entscheidung darüber zu erhalten, ob die sauren Wolframate (Parawolframate) das Verhältnifs von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 enthalten. *Ammonium-Natriumparawolframat*, $Na_2O.(NH_4)_2O.7WO_3.9H_2O$, erhielt Er wie Lotz[4]) bei der Umsetzung von 1 Mol. Natriumparawolframat ($Na_6W_7O_{24}.16H_2O$) mit 2 Mol. Chlorammonium in perlmutterglänzenden weifsen Schuppen. Ein zweites Doppelsalz erhielt Er ebenfalls auf die von Lotz[4]) angegebene Weise durch Eintragen einer siedenden Lösung von Natriumwolframat ($Na_2WO_4.2H_2O$) in 4 Mol. Chlorammonium. Unter starker Ammoniakentwickelung scheiden sich perlmutterglänzende Schuppen ab, welche die Zusammensetzung $Na_2O.4(NH_4)_2O.12WO_3.13H_2O$

[1]) Vergl. Ufer, JB. f. 1859, 174. — [2]) Chem. Zeitg. 54, 820; Ber. (Ausz.) 1886, 669. — [3]) Ber. 1886, 819; vergl. JB. für 1885, 525. — [4]) JB. f. 1854, 338.

besitzen [1]). *Zink-Natriumparawolframat.* Beim Eintragen einer siedenden Lösung von Natriumparawolframat in eine gleichfalls siedende Lösung von Zinksulfat erhält man ein in weifsen Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz, $Na_2O, 2ZnO . 7WO_3 15H_2O$, welches einem schon von Lotz [2]) beschriebenen Zinkammoniumparawolframat entspricht. Erhitzt man die Lösungen nicht bis zur Siedehitze, sondern nur auf etwa 60°, so erhält man ein wasserreicheres Salz, $Na_2O . 2ZnO . 7WO_3 . 21H_2O$. *Cadmium-Natriumparawolframat* $Na_2O . 2CdO . 7WO_3 . 18H_2O$ bildet sich beim Vermischen gleicher Moleküle Natriumparawolframat und Cadmiumsulfat als weifser, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag. *Magnesiumparawolframat*, $3Mg_2O . 7WO_3 . 24H_2O$, erhält man beim Vermischen von Natriumparawolframat mit mehr als 3 Mol. Magnesiumsulfat und starkem Abdampfen als ein krystallinisches, weifses, undurchsichtiges Salz, in kaltem Wasser schwer, in siedendem in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. *Magnesium-Natriumparawolframat.* Die auf 70° erwärmte Lösung gleicher Moleküle Natriumwolframat und Magnesiumsulfat scheidet beim Krystallisiren zuerst nur mit wenig Magnesia verunreinigtes Natriumparawolframat ab. Die darauf ausgeschiedene weifse Krystallmasse besitzt die Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} . Mg_3W_7O_{24} . 33H_2O$. *Mangan-Natriumparawolframat* scheidet sich beim Vermischen der 70° warmen Lösungen von Natriumparawolframat mit Mangansulfat als weifses bis schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Salz aus, welches annähernd die Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} . Mn_3W_7O_{24} . 36H_2O$ besitzt. *Kupfer-Natriumparawolframat*, auf analoge Weise erhalten, ist ein grünlicher, krystallinischer Niederschlag von der annäherungsweisen Zusammensetzung $Na_6W_7O_{24} . Cu_3W_7O_{24} . 32H_2O$. Wendet man einen Ueberschufs von Kupfervitriol an, so erhält man einen hellblauen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von *Kupferparawolframat*, $3CuO . 7WO_3 . 19H_2O$. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich kein Anhalt, ob das Verhältnifs von Base zu Säure wie 3 : 7 oder 5 : 12 das richtigere ist. Die Doppelsalze mit

[1]) Vergl. Gibbs, JB. f. 1885, 530. — [2]) JB. f. 1854, 338.

dem Basenverhältniſs 1 : 2 würden für die Formel $3 R_2O . 7 WO_3$, diejenigen mit dem Verhältniſs 1 : 4 und 2 : 3 für die Formel $5 R_2O . 12 WO_3$ sprechen. Vielleicht existiren in der That zwei Modificationen der *Parawolframate*, welchen die beiden obigen Formeln zukommen.

E. Corleis[1]) hat die *Schwefelverbindungen des Wolframs* genauer untersucht, und eine vollständige Analogie mit dem Molybdän[2]) constatirt. *Kaliummonosulfowolframat*, $WO_3SK_2 . H_2O$, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine sehr concentrirte Lösung von normalem Kaliumwolframat, wenn man nach Eintreten der gelben Trübung die Lösung im Vacuum einengt, oder besser, dieselbe mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol vermischt. In der Ruhe bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten und aus der unteren scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallbüschel ab, welche mit der Saugpumpe trocken gesogen werden. Farblose Krystalle, welche an feuchter Luft sofort zerflieſsen. Die farblose, wässerige Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure citronengelb gefärbt und nach einiger Zeit bläulichweiſs gefällt. Zinksulfatlösung fällt einen weiſsen Niederschlag, welcher zum Unterschied von dem reinen Zinkwolframat in Salzsäure löslich ist. — *Ammoniumdisulfowolframat*, $WO_2S_2(NH_4)_2$, scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumwolframat in citronengelben prismatischen Krystallen aus. Nach Kalkovsky sind die Krystalle asymmetrisch; $a : b : c$ (approximativ) 0,7603 : 1 : 0,3392; $\gamma = 87^0 50'$. Beobachtete Formen $\infty P'$, $\infty{}'P$, $2'\bar{P}'_2$. Gleich gut und ziemlich vollkommen nach $,\breve{P}'\infty$ und nach $2'\breve{P},\infty$ spaltbar. *Kaliumtrisulfowolframat*, $WOS_3K_2 . H_2O$, bildet sich beim längeren Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine weniger concentrirte Lösung von Kaliumwolframat und scheidet sich beim Einengen oder Vermischen mit Alkohol in citronengelben, quadratischen Tafeln ab. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, zerflieſsen an feuchter und verwittern an trockener Luft. Zinksulfatlösung giebt damit einen citronengelben Niederschlag. Es ist wahrschein-

---

[1]) Ann. Chem. **232**, 244 bis 270. — [2]) JB. f. 1884, 414.

lich identisch mit dem von Berzelius beschriebenen Doppelsalz von Kaliumsulfowolframat mit Kaliumwolframat. *Normales Ammoniumsulfowolframat*, WS_4NH_4, entsteht, wenn man eine noch verdünntere Lösung von Ammoniumwolframat (10 g WO_4H_2 und 100 ccm Ammoniak von 0,94 spec. Gew.) mehrere Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die Flüssigkeit in einem ganz gefüllten und geschlossenen Gefäfs der Krystallisation überläfst. Es sind orangegelbe, nach Vater[1]) rhombische Krystalle; $a:b:c = 0,7783:1:0,5675$. Formen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P, $\breve{P} \infty$ sehr selten und untergeordnet ∞P und $\infty \breve{P} 2$, isomorph mit Ammoniumsulfomolybdat. Es ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, zersetzt sich dagegen leicht an feuchter Luft und ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Ammoniak. Im Kohlensäurestrom geglüht, entsteht *Wolframdisulfid*, WS_2, das beim starken Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt wird. Ueberschichtet man die Lösung des Ammoniumsulfowolframats mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und versetzt hierauf mit Salzsäure, so wird kein Wolframtrisulfid gefällt, sondern die ätherische Lösung färbt sich tief braunroth, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint. Die ätherische Lösung hinterläfst jedoch beim Verdunsten in einer Kohlensäureatmosphäre keine Verbindung von constanter Zusammensetzung. Reines *Wolframtrisulfid*, WS_3, erhält man, wenn man die Lösung des Sulfowolframats mit Salzsäure im Ueberschufs versetzt und den entstandenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. Das Wolframtrisulfid ist ein chokoladebraunes Pulver und eine ziemlich starke Sulfosäure, welche sich in Alkalicarbonat unter Entwickelung von Kohlensäure löst. *Neutrales Kaliumsulfowolframat*, WS_4K_2, erhält man am leichtesten durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Kaliumsulfhydrat, indem man die beiden Lösungen einige Zeit erwärmt. Kocht man so lange, bis kein Ammoniak mehr entweicht, so scheidet sich parawolframsaures Kalium aus. Es krystallisirt nach Kalnoky rhombisch, isomorph mit dem Ammoniumsalz ($a:b:c = 0,7495:1:0,5665$) sowie prismatisch nadel-

[1]) JB. f. 1885, 275.

förmig. Vorherrschende Formen $\infty\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, vereinzelt P, ∞P und $\infty\breve{P}2$. — *Normales Natriumsulfowolframat*, WS_4Na_2. Durch Einengen einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Natriumwolframat läfst es sich nicht erhalten. Dagegen bilden sich durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Natriumsulfhydrat an der Luft zerfliefsliche Krystalle, welche jedoch immer mehr oder weniger Ammoniumsulfowolframat in isomorpher Mischung enthalten. Die Formen des Natriumsalzes sind ähnlich, wie die der beiden anderen Salze, konnten jedoch wegen der Zerfliefslichkeit der Krystalle nicht gemessen werden. Zur Unterscheidung der *Sulfowolframate* von den *Oxysulfowolframaten* dienen folgende Reactionen. Ueberschichtet man eine Lösung eines Sulfowolframats mit Aether-Alkohol und fügt Salzsäure hinzu, so wird die ätherische Lösung dunkelbraun gefärbt, während die wässerige Schicht klar und farblos erscheint. Oxysulfowolframate geben bei ähnlicher Behandlung auch eine mehr oder weniger intensiv gefärbte, ätherische Lösung, während in der wässerigen Schicht eine Trübung eintritt. Zur Unterscheidung der verschiedenen *Sulfowolframate* dient eine Zinksulfatlösung. Durch diese werden die normalen Sulfowolframate nicht getrübt; in der Lösung des Trisulfowolframats tritt bald eine citrongelbe Trübung und nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag ein, welcher sich zuerst mit rothbrauner Farbe in Salzsäure löst, bald jedoch eine dunkelgraublaue Fällung erzeugt. Die Lösung des Disulfowolframats wird sofort hellgelb gefällt. Auf Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit vorübergehend klar, doch scheidet sich bald ein schmutzigblauer Niederschlag ab. Monosulfowolframate geben sofort einen weifsen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. In der salzsauren Lösung entsteht jedoch bald eine weifse, einen Stich ins Bläuliche erhaltende Fällung.

G. Linck[1]) hat das *borwolframsaure Cadmium*[2]) krystallographisch untersucht. Aus der concentrirten Lösung des Salzes krystallisiren nach einander zwei Salze, zuerst hellgelblich gefärbte tafelförmige, später braungelbe, mehr prismatische Kry-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. **12**, 442. — [2]) JB. f. 1881, 289.

stalle. Beide haben annähernd dieselbe Zusammensetzung: $9WoO_3 . 2CdO . B_2O_3 . 6H_2O . 12H_2O$; die heller gefärbten Krystalle sind monosymmetrisch: $a:b:c = 1,3321:1:1,1383$; $\beta = 57^0 47'$; beobachtete Formen $0P$, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$, $P\infty$, $P\infty$, $6P\infty$. Die dunkler gefärbten Krystalle sind asymmetrisch $a:b:c = 0,6261:1:0,4398$; $\alpha = 114^0 56'$, $\beta = 92^0 42'$, $\gamma = 94^0 57'$; beobachtete Flächen $0P$, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty '\breve{P}^6/_4$, $\infty P'$, P, $^{19}/_{20} P'$. Das letztere Salz verwittert sehr leicht.

G. Krüss und H. Solereder[1]) haben die Reducirbarkeit *anorganischer Sulfosalze* durch Wasserstoff näher untersucht, worüber bis jetzt noch verhältnifsmäfsig wenige Versuche vorliegen. Reduction des *normalen Kaliumsulfomolybdats*, K_2MoS_4. Die abgewogene Substanz wurde im Porcellanschiffchen und einer schwer schmelzbaren Verbrennungsröhre in einem langsamen Strom von reinem und trockenem Wasserstoff 75 Stunden erhitzt. Der Verlauf der Reduction war ein continuirlicher. Es ergab sich, dafs weder ein *Sulfomolybdat* noch eine Verbindung K_2MoS_2 entsteht, sondern dafs die Reduction continuirlich weiter geht, und dafs es nur eine Frage der Zeit ist, bis die Reduction zu Molybdän und Schwefelkalium eine vollständige ist. Die Reduction des *Ammoniumdisulfomolybdats*, $(NH_4)_2MoO_2S_2$, zu dessen Darstellung man am besten 10 g käufliches Ammoniummolybdat in 30 ccm Wasser und 40 ccm Ammoniak von 0,97 specifischem Gewicht löst, und in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einleitet (worauf nach 20 Minuten das Sulfosalz in schönen gelben Nadeln ohne Beimengung des normalen Sulfomolybdats ausfällt), lieferte nicht, wie man etwa hätte erwarten können, *Molybdänoxysulfide*, sondern es entwickelte sich Ammoniak und Wasser, und dann ging die Reduction selbst bei starker Glühhitze langsam von statten. Der Umstand, dafs sich bei der Reduction zuerst Ammoniak und Wasser und nicht Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entwickelt, deutet darauf hin, dafs die Constitution des Disulfomolybdats durch die Formel $S_2Mo(ONH_4)_2$ ausgedrückt werden mufs. Die Reduction des

---

1) Ber. 1886, 2729.

Schwefelkalium-Schwefelthalliums, $K_2Tl_2S_4$, bei welcher Schneider[1]) ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür erhalten hatte, ergab, dafs hierbei wesentlich ein Gemenge von Schwefelkalium mit metallischem Thallium gebildet werde. Das Verhalten der genannten Molybdän- und Thalliumsulfosalze beim Erhitzen im Wasserstoffstrom ist mithin analog dem Verhalten ihrer Sulfosäuren bei derselben Behandlung. Die entgegenstehenden Beobachtungen von Schneider erklären sich dadurch, dafs Derselbe die Reduction nicht immer bis zur Gewichtsconstanz der Rückstände fortsetzte.

Cl. Zimmermann[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Untersuchungen über das *Uran* die noch mangelhafte Kenntnifs[4]) der intermediären *Uranoxyde*, U_3O_8 und U_2O_5, zu vervollständigen gesucht. Als Resultate Seiner Beobachtungen sind folgende zu nennen. Das *Uranoxyduloxyd*, U_3O_8, ist nur in dem Fall absolut beständig, wenn es im Sauerstoffstrom erhitzt war und in demselben auch erkaltete. Wird U_3O_8 an der Luft geglüht und rasch erkaltet, so verliert es eine kleine wechselnde Menge Sauerstoff, welche sehr zunimmt, wenn das Erkalten in einem indifferenten Gase geschieht. In einem indifferenten Gase, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd, geglüht, wird U_3O_8 unter allmählicher Zersetzung vollständig in *Urandioxyd* übergeführt. Das schwarze Oxyd von Peligot ist lediglich ein Gemenge, welches vorwiegend aus dem Oxyd U_3O_8 mit mehr oder weniger Urandioxyd, UO_2, besteht und dem eine bestimmte Zusammensetzung wie U_2O_5 nicht zukommt. Die Farbe des Präparats ist für die Reinheit nicht entscheidend, indem selbst das reinste Oxyd oft ein ganz schwarzes Aussehen besitzt. Dagegen ist der Strich desselben (U_3O_8) auf einer unglasirten Porcellanplatte stets grün. Derselbe beschreibt dann

---

[1]) J. pr. Chem. [1] 2, 168. — [2]) Aus dem Nachlafs von Cl. Zimmermann mitgeth. v. G. Alibegoff und G. Krüss; Ann. Chem. 232, 273 bis 324. — [3]) JB. f. 1882, 327. — [4]) Vergl. Peligot, Ann. chim. phys. [3] 5, 39; Ann. Chem. 43, 255; J. pr. Chem. [1] 41, 400; Wertheim, J. pr. Chem. [1] 29, 211; Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] 5, 191; Ann. Chem. 43, 295; Rammelsberg, Ann. Phys. [1] 59, 1; J. pr. Chem. [1] 29, 234; Drenckmann, Zeitschr. d. gesammt. Naturw. 17, 113; Remelé, JB. f. 1865, 221; Smithells. JB. f. 1883, 385.

ferner noch ausführlich die von Ihm behufs der Darstellung von reinen Uranverbindungen befolgten Methoden, wobei Er auf einen *Thallium*gehalt in dem käuflichen *Uranylhydroxyd* aufmerksam macht. Die *Bestimmung des Atomgewichtes des Urans* wurde durch Ueberführung von Urandioxyd (nach vier verschiedenen Methoden aus Urantetroxyd, Uranyloxalat, Uranylnitrat und aus mit Quecksilber gefälltem U_2O_8 erhalten) in U_3O_8 ermittelt, und übereinstimmend U = 239 gefunden. Fast genau derselbe, U = 238,9, Werth wurde auch durch Ueberführung des Natriumuranylacetats, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . NaC_2H_3O_2$, in Natriumuranat gefunden. Er hat ferner auch Versuche über die Beständigkeit der *Ueberuransäure* von Fairley[1]) und ihre Verwendbarkeit zu Atomgewichtsbestimmungen angestellt. Setzt man zu einer Lösung von Uranylnitrat Wasserstoffhyperoxyd, so scheidet sich die Ueberuransäure, $UO_4 . 2H_2O$, in so feiner Form ab, dafs sie milchig durchs Filter geht. Durch Anwendung verdünnterer Uranylnitratlösungen und schwach saurem Wasserstoffhyperoxyd lassen sich Producte von dichterer Form erhalten. Dieselben werden durch häufiges Decantiren gewaschen und schliefslich in einer Platinschale getrocknet. Das so dargestellte Präparat besitzt eine gelbliche Farbe und ist aufserordentlich hygroskopisch. Das *Hydrat* der Ueberuransäure, $UO_4 . 4H_2O$, welches Fairley durch Trocknen an der Luft erhalten haben wollte, existirt nicht, indem bei genügend langem Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd das Präparat immer mehr in der Zusammensetzung der Verbindung $UO_4 . 2H_2O$ sich nähert, und schliefslich ganz in diese übergeht. Die ungemeine Hygroskopicität macht die Ueberuransäure zu directen Atomgewichtsbestimmungen nicht geeignet, dagegen kann sie durch Ermittelung des Verhältnisses $UO_3 : O$ zu einer indirecten Bestimmung des Atomgewichts benutzt werden.

G. Alibegoff[2]) hat einige *Uranverbindungen* näher untersucht. Das dem Uransubchlorür entsprechende *Uransubbromür*, UBr_3, erhält man aus dem Urantetrabromid durch Ueberleiten von Wasserstoff bei der Schmelztemperatur dieser Verbindung,

---

[1]) JB. f. 1877, 297. — [2]) Ann. Chem. 233, 117.

wobei die Blätter derselben in dunkelbraune, nadelförmige Krystalle übergehen, welche beim Schmelzen dunkelgrünlich erscheinen. Sie sind sehr hygroskopisch und lösen sich sehr leicht unter Zischen und starker Wärmeentwickelung in Wasser zu einer purpurrothen Lösung, welche ein ähnliches Absorptionsspectrum wie das Urantrichlorid zeigt. Beim Stehen an der Luft oder Schütteln färbt sich die Lösung schmutzigbraun, dann schmutziggrün und nimmt schliesslich die den Uranosalzen eigenthümliche smaragdgrüne Farbe an, indem sich gleichzeitig etwas rothes Pulver absetzt. Nach Fairley [1]) sollen ein *Urantetroxyd*, UO_4, und zwei *Hydrate* desselben, $UO_4 . 2H_2O$ und $UO_4 . 4H_2O$, existiren. Es gelang Ihm unter keinen Umständen die wasserfreie Verbindung zu erhalten. Beim Zusammenstehen der Uranylsalze mit Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure bildete sich nur wasserhaltiges Urantetroxyd und dieses hatte die Zusammensetzung $UO_4 . 2H_2O$, jedoch nicht $UO_4 . 4H_2O$. Das von Guyard [2]) bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Uranylnitrat erhaltene *Silbersalz einer Ueberuransäure*, $Ag_2U_2O_{11}$, konnte Er nicht erhalten. Die auf diese Weise dargestellten Producte zeigten keine bestimmte Zusammensetzung und es scheint auf nassem Wege überhaupt unmöglich zu sein, zu constant zusammengesetzten Uranaten zu gelangen. Dagegen bekommt man ein *Silberuranat*, $Ag_2U_2O_7$, wenn man Silbernitrat zum Schmelzen erhitzt und dazu amorphes Kaliumuranat giebt. Es findet sofort Umsetzung statt. Man hält noch einige Zeit im Schmelzen und löst die Schmelze nach dem völligen Erkalten mit eiskaltem Wasser auf, wobei das Silberuranat als amorpher, gelbrother Niederschlag zurückbleibt. Krystallisirtes Kaliumuranat setzt sich mit schmelzendem Silbernitrat nicht um. *Uransesquisulfid*, U_2S_3, erhält man durch Erhitzen von Urantribromid im Schwefelwasserstoffstrome, wobei man jede Spur von Luft sorgfältig auszuschliefsen hat. Das erhaltene Product ist grauschwarz und giebt zerrieben ein schwarzes Pulver. An der Luft zersetzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung und geht in Uranoxyduloxyd über.

---

[1]) JB. f. 1877, 297. — [2]) JB. f. 1863, 693.

Verdünnte Säuren sind fast ohne Einwirkung. Rauchende Salpetersäure oxydirt es unter Feuererscheinung. Königswasser bewirkt eine ruhige und vollständige Oxydation. *Uranmonosulfid*, US, bildet sich, wenn das Sesquisulfid im reinen, trockenen Wasserstoff erhitzt wird. Es ist schwarz, amorph, pulverig und zeigt ein ähnliches Verhalten wie das Sesquisulfid. Es ist die erste Verbindung, in welcher Uran zweiwerthig auftritt. Zum Schlufs giebt Er noch eine Zusammenstellung der Verbindungen des Urans mit denen anderer analoger Elemente, wie Chrom, Molybdän, Wolfram, und knüpft daran theoretische Betrachtungen, auf welche hier verwiesen werden mufs.

R. Engel[1]) wies die Existenz mehrerer *Chlorwasserstoffverbindungen des Chlorzinks* nach. Zur Darstellung derselben läfst man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom durch eine Chlorzinklösung hindurchstreichen, indem man von Zeit zu Zeit kleine Stücke metallischen Zinks hinzufügt und zugleich eine zu starke Temperaturerhöhung vermeidet. Wenn die Lösung bei 25° sich dem spec. Gewicht 2 nähert, sieht man um die Röhre, welche das Gas zuführt, Krystalle entstehen, welche sehr oft die Röhre verstopfen. Man filtrirt durch Glaswolle und erhält beim Erkalten auf 0° eine reichliche Krystallisation von Rhomboëdern. Dieselben, auf Porcellan entwässert, entsprechen der Formel $2 ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$. Aufser diesem Körper läfst sich noch ein anderer erhalten. Die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgesetzt haben, absorbirt aufs Neue Chlorwasserstoff und es scheidet sich eine neue Quantität der obigen Krystalle ab, ja man erreicht die vollständige Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure erst, nachdem man mehrere Male die Krystalle der Verbindung $2 ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$ beseitigt hat. Die auf 0° abgekühlte Lösung scheidet mehrere Centimeter lange Nadeln ab, die sich, sowie sie aus der Mutterlauge entfernt sind, rasch verändern. Ihre Zusammensetzung ist $ZnCl_2 . 2 H_2O . HCl$. In einer trockenen Atmosphäre verliert dieser Körper Salzsäure und wandelt sich nach und nach in das vorhergehende Product um.

---

[1]) Compt. rend. **102**, 1068; Bull. soc. chim. [2], **45**, 656.

Dieses selbst ist beständig bei gewöhnlichem Druck und der Lufttemperatur. Im trockenen Vacuum oder bei 100° zersetzt es sich jedoch unter Verlust von Wasser und Salzsäure. Es hinterläfst aber nicht ein bestimmtes Hydrat, sondern es scheidet sich festes wasserfreies Zinkchlorid ab, welches in einer wässerigen Lösung des letzteren suspendirt bleibt.

Derselbe [1]) hat ferner die *Hydrate des Zinkchlorids* näher untersucht und wenigstens die Existenz dreier nachgewiesen, von welchen zwei krystallisirt erhalten werden können. Das *Trihydrat*, $ZnCl_2 . 3H_2O$, erhält man beim Abkühlen einer 70,5 proc. Zinkchloridlösung auf 0°. Die Krystallisation beginnt gewöhnlich erst nach einigen Stunden, und nach Verlauf eines Tages hat sich am Boden der Flasche ein Haufwerk schöner Krystalle abgeschieden, welche oft mehr als 1 cm lang sind und bei 7° schmelzen. Dieselben sind aufserordentlich löslich in Wasser. Aus der Zusammensetzung der Mutterlauge berechnet sich, dafs 1 Thl. Wasser 12,5 Thle. dieses Trihydrats zu lösen vermag. Eine 79,9 proc. Lösung von Chlorzink erstarrt bei 0° nach einer sehr langen Zeit zu einer festen Masse. Läfst man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so fängt dieselbe zu schmelzen an, und indem man den geschmolzenen Theil in dem Mafse, als er sich bildet, abgiefst, bleiben schliefslich Krystalle zurück, welche bei 16° nicht mehr schmelzen. Es sind daher in der ursprünglichen Masse zwei Verbindungen vorhanden: eine, welche schon unter 16° schmilzt, und welche der Formel $ZnCl_2 . 2H_2O$ entspricht, und eine andere gegen 16° noch nicht schmelzende von der Zusammensetzung $2ZnCl_2 . 3H_2O$. Das gleiche Hydrat erhält man auch in voluminösen Krystallen, wenn man eine Chlorzinklösung sehr lange unter einer Glocke neben Phosphorsäureanhydrid stehen läfst.

F. Isambert [2]) hat die Einwirkung des *Bleioxyds auf Chlorammonium* [3]) noch genauer verfolgt, indem Er die von dem frei gemachten Ammoniak ausgeübte Spannung ermittelte. Er hat

---

[1]) Compt. rend. 102, 1111; Bull. soc. chim. [2] 45, 877. — [2]) Compt. rend. 102, 1313. — [3]) JB. f. 1885, 409.

nachgewiesen, dafs diese Spannung nach einigen Stunden ein Maximum erreicht, das constant bleibt, wenn die Temperatur sich nicht ändert. Diese Spannung wächst jedoch rasch mit der Temperatur und gegen 42° wird der normale Atmosphärendruck erreicht. Erniedrigt man die Temperatur, so geht auch die Tension auf denjenigen Werth zurück, welcher der gegebenen Temperatur entspricht. Die Reaction zwischen Bleioxyd und Chlorammonium, welche *Wärme* absorbirt, ist daher ganz vergleichbar mit einem *Dissociations*vorgange und den gewöhnlichen Gesetzen der Dissociation unterworfen.

W. G. Brown [1]) machte krystallographische Mittheilungen über *künstliche Kupferkrystalle*, künstliche *Kupferoxydulkrystalle* und krystallisirtes *Bleicarbonat*, welche jedoch nichts wesentlich Neues enthalten.

Causse [2]) hat die *Einwirkung der schwefligen Säure auf metallisches Kupfer* näher untersucht. Bringt man zu einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd Kupferdrehspäne, so färbt sich die Lösung schwach blaugrün durch Bildung von Kupfersulfit und die Flüssigkeit reducirt Indigo durch Bildung von *unterschwefliger Säure*, H_2SO_2. Wird die schweflige Säure im Ueberschufs angewandt, so bedecken sich die Kupferstücke mit einer schwarzen Schicht, und schwarze Flocken von Schwefelkupfer schwimmen in der Flüssigkeit. Die Reaction vollzieht sich daher nach den beiden Gleichungen: I. $2SO_2 + H_2O + Cu = CuSO_3 + SO_2H_2$ und II. $4SO_2 + 3H_2O + 3Cu = 3CuSO_3 + 2H_2O + H_2S$. Das Aussehen des schwarzen Niederschlags läfst denselben sowohl durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Kupfersalz, als auch durch directe Verbindung von metallischem Kupfer mit Schwefel entstanden annehmen. Aufser diesen beiden Hauptreactionen finden aber noch secundäre statt. Die Kupferstücke verändern nach einiger Zeit ihr Aussehen, sie nehmen eine weniger dunkle Farbe an, und die Lösungen, welche kein Sulfür abgeschieden haben, bilden auf die Länge einen cochenillerothen Niederschlag eines *basischen Kupfersulfits*, und

[1]) Sill. Am. J. [5] 32, 377. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 3.

die Menge der Schwefelsäure, bezw. des Kupfersulfats nimmt zu. Operirt man mit gasförmiger aber feuchter schwefliger Säure, so findet eine sehr energische Reduction statt, und das Metall bedeckt sich bald mit schwarzem Kupfersulfid. Wird der Versuch in der Weise angestellt, dafs ein Theil des Metalls in die wässerige schweflige Säure taucht, während ein anderer Theil nur mit der gasförmigen in Berührung kommt, so bedeckt sich der letztere schon mit Sulfit, wenn der erstere noch nicht angegriffen erscheint.

T. B. Osborne [1]) hat die *höheren Oxyde des Kupfers* näher untersucht. Durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd bildet sich nur eine einzige Verbindung, das *Kupferdioxyd*, $CuO_2 . H_2O$, von brauner Farbe, welches schon von Krüss [2]) erhalten worden ist; die von Letzterem und früher schon von Brodie [3]) erhaltenen gelben und grünen Verbindungen müssen als Gemenge des Dioxyds mit Kupferoxydhydrat betrachtet werden. Das von Krüss durch Schmelzen von Kupferoxyd mit Chlornatrium an der Luft erhaltene gelbe Peroxyd kann nicht identisch sein mit dem von Brodie erhaltenen, denn das letztere war jedenfalls wasserhaltig. Beim Kochen des Kupferdioxyds mit Wasser erhielt Er einmal eine gelbe Verbindung, welche sich beim Kochen nicht mehr veränderte. Er konnte jedoch diesen Körper nicht von Neuem erhalten, auch war die Menge zu gering, um eine Analyse damit auszuführen. Das von Crum [4]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf Kupfernitrat erhaltene *Kupfersesquioxyd* ist nach Ihm kalkhaltig und scheint eine Verbindung des Kupferoxyds, bezw. des Sesquioxyds mit Kalk zu sein, in welchem das erstere als Säure fungirt. Da es sich schon gleich nach seiner Bildung unter Entwickelung von Sauerstoff zum Theil zersetzt, so erklärt es sich, dafs die Menge des frei entwickelbaren Sauerstoffs stets geringer, als dem Sesquioxyd entsprechend, gefunden wurde. Die mittelst unterchlorigsaurem Baryt und Barythydrat dargestellten Verbindungen sind noch leichter zersetzbar. Der zuerst grünschwarz, dann schmutzigroth, zuletzt schön carminroth aussehende

---

[1]) Sill. Am. J. [3] 32, 333. — [2]) JB. f. 1884, 429. — [3]) JB. f. 1862, 115. — [4]) Ann. Chem. 55, 213.

Niederschlag setzt sich in Folge der fortwährenden Gasentwickelung nicht ab, und ist schon nach wenigen Stunden selbst in der Kälte zersetzt.

H. Lescoeur[1]) hat die *Dissociationsspannungen des Kupfersulfats* mit verschiedenem Wassergehalt bei 45°, 78° und 220° ermittelt und daraus den Schlufs gezogen, dafs nur drei bestimmte *Hydrate* desselben existiren: 1) Das gewöhnliche Hydrat, $CuSO_4 . 5 H_2O$, ein intermediäres Hydrat, $CuSO_4 . 3 H_2O$, und das Monohydrat, $CuSO_4 . H_2O$, welches sein Wasser erst gegen 200° verliert und sich dann direct in das wasserfreie Salz umwandelt.

R. Engel[2]) hat die *Löslichkeit des Kupfersulfats bei Gegenwart von Ammoniumsulfat* näher untersucht. Die Löslichkeit des Kupfersulfats ist entsprechend den Angaben von Diacon[3]) bei 0° gleich 14,92 g wasserfreies Sulfat in 100 Thln. Wasser. Auf Zusatz von Ammoniumsulfat nimmt dieselbe durch Bildung des Doppelsalzes Ammonium-Kupfersulfat ab, so dafs in einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung dieses letztere verweilen kann, ohne erheblich gelöst zu werden. Die Formel der Curve, welche das Löslichkeitsverhältnifs annäherungsweise ausdrückt, ist $m \log y = \log k - \log x$, wobei y die Menge des Kupfersulfats, x die Menge des Ammoniumsulfats bedeutet; die Constanten m und $\log k$ hat Er zu $m = 0{,}438$, $\log k = 1{,}295460$ bestimmt.

A. Cavazzi[4]) empfahl zur Darstellung von *Kupferchlorür* folgendes Verfahren: Man löst 4 g Kupfervitriol und 2 g Natriumhypophosphit in 50 ccm Wasser und setzt 30 Tropfen rauchende Salzsäure hinzu. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 60 bis 70° scheidet sich plötzlich Kupferchlorür ab. Man kühlt dann rasch durch Eintauchen des Gefäfses in Wasser ab, filtrirt und wäscht mit schwach angesäuertem Wasser (8 Tropfen Salzsäure auf 100 ccm Wasser), da in reinem Wasser eine Zersetzung und Gelbfärbung stattfindet. Zuletzt wird mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $2 CuCl_2 + H_3PO_2 + H_2O$

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 285. — [2]) Compt. rend. 102, 113; Bull. soc. chim. [2] 45, 128. — [3]) JB. f. 1866, 61. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 167.

$= H_3PO_3 + 2HCl + Cu_2Cl_2$. Das erhaltene Chlorid ist ein weifses, krystallinisches Pulver, welches in Berührung mit Wasser sich gelb färbt. Durch kochendes Wasser wird es nach und nach in Kupferoxydul übergeführt.

A. Saglier [1]) beschrieb ein neues *Doppeljodür des Kupfers mit Ammoniak*, welches Er durch Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf eine concentrirte Lösung von Kupferoxydammoniak erhalten hatte. Beim Zusatz des Jods scheidet sich zuerst Jodstickstoff ab, der sich aber beim Kochen der Flüssigkeit rasch auflöst. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nimmt die Flüssigkeit eine dauernde grüne Farbe an und es scheiden sich beim Kochen sehr glänzende, grüne Nadeln ab, die man rasch auf einer porösen Thonplatte trocknet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $4NH_3 . Cu_3J_4$; man kann sie als das intermediäre Product zwischen Cuprosojodür- und Cuprijodidammoniak betrachten. Weniger unbeständig als das Kupferjodürammoniak, zersetzen sie sich doch rasch an der Luft unter Braunfärbung, Verlust von Jod und Ammoniak und Zurücklassung von Kupferjodür. Das Doppeljodür ist völlig unlöslich in Wasser, wird aber durch sehr langes Kochen damit total zersetzt. In Ammoniak löst es sich leicht, die Lösung giebt beim Verdunsten die blauen Tetraëder des Kupferjodidammoniaks. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen kann man alle bis jetzt bekannten ammoniakalischen Jodüre des Kupfers auf diese Weise erhalten. Läfst man die mit der weingeistigen Jodlösung versetzte Kupferoxydammoniaklösung mit metallischem Kupfer bis zur Entfärbung kochen, so bilden sich beim Erkalten reichliche weifse Nadeln des *Kupferjodürammoniaks*, $Cu_2J_2 . 4NH_3$. Ueberläfst man die Lösungen des Kupferoxydammoniaks und des Jods, statt sie zu kochen, einige Zeit bis zur Lösung des Jodstickstoffs sich selber, so scheiden sich an den Gefäfswänden blaue octaëdrische Krystalle von *Kupferjodidammoniak* ab. Man kann dieses Jodid auch erhalten, wenn man die ammoniakalische Kupferoxydlösung direct mit Jod, statt mit einer alkoholischen

---

[1]) Compt. rend. 102, 1552.

Lösung desselben behandelt, und die Mischung einige Zeit im Kochen erhält. Beim Erkalten scheidet sich dann das Kupferjodidammoniak in Tetraëdern ab, das demnach in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten werden kann. *Kupferammoniaktetrajodid*, $4 NH_3 . CuJ_2 . J_2$, erhält man beim vorsichtigen Auflösen der doppelt so grofsen Menge Jod in der ammoniakalischen Kupferlösung, und ein *Kupferammoniakhexajodid* bildet sich, wenn man in den Mutterlaugen des Tetrajodürs aufs Neue Jod auflöst. — Mit *Brom* lassen sich ähnliche *Bromverbindungen* erhalten.

R. Blondlot[1]) hat gefunden, dafs, wenn eine *Platin-* und eine *Kupfer*scheibe, welche in einer Entfernung von 3 bis 4 mm einander gegenüberstehen, in einer Porcellanglocke bis zur hellen Rothgluth erhitzt werden, die Platinscheibe mit einer graphitartigen Schicht sich bedeckt, aus welcher Salpetersäure beträchtliche Mengen Kupfer auflöst und einen schwarzen Rückstand von *Platinmohr* hinterläfst. Das Kupfer war somit durch den Gasraum auf das Platin übergetragen worden. Dieselbe Erscheinung liefs sich auch in einer reinen Stickstoffatmosphäre wahrnehmen, dagegen fand beim Erhitzen im Wasserstoff nicht die geringste Veränderung statt. Es mufste daher der Stickstoff sein, dem eine Hauptrolle bei dieser Erscheinung zukommt, und es ist wahrscheinlich, dafs sich eine directe *Verbindung des Kupfers mit Stickstoff* bildet, welche sich entweder als solche auf dem Platin niederschlägt, oder sich mit demselben zersetzt, ihr Kupfer an dieses abtretend. Er hat nachgewiesen, dafs die auf dem Platin abgeschiedene Kupferverbindung bei sehr hoher Temperatur zersetzt wird, indem beim Erhitzen einer mit dieser Kupferverbindung bekleideten Platinstange der Absatz sich von den heifsen Stellen wegbegab und sich gegen die kälteren hin anlegte.

Nach H. Basset[2]) löst eine Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Salpetersäure und 3 Vol. Wasser *Zinn* schon in der Kälte leicht auf. Dabei entwickeln sich keine rothen Dämpfe,

---

[1]) Compt. rend. 102, 210; Chem. News 53, 90. — [2]) Chem. News 53, 172.

sondern es findet eine stetige Entwickelung von fast reinem *Stickoxydul* statt. Die Lösung von *Zinnoxydsulfat* ist ganz klar. Läfst man die Temperatur zunehmen, so wird sie schön opalescirend, und erhitzt man sie auf dem Wasserbade, so wird sie fast fest und undurchsichtig. Giefst man die noch etwas Salpetersäure enthaltende Lösung in kochendes Wasser, so wird das Zinn vollständig als Metazinnsäure gefällt.

R. Engel[1]) hat eine Verbindung des *Zinnchlorids mit Salzsäure* (*Chlorzinnsäure*) dargestellt. Das *Hydrat des Zinnchlorids*, $SnCl_4 . 5H_2O$, verflüssigt sich allmählich beim Einleiten von Salzsäuregas zu einem homogenen Liquidum, welches bei 28° mit der Säure gesättigt eine Dichte von 1,971 besitzt und bei 0° zu einer aus dünnen Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen gegen 20° und besitzen die Zusammensetzung $SnCl_4 . 2HCl . 6H_2O$. Die Mutterlauge dieser Krystalle ist reicher an Zinnchlorür, und hat das spec. Gewicht 1,977 bei 28°. Beim weiteren Sättigen mit Salzsäure bei 0° tritt nochmals eine Krystallisation der gleichen Verbindung ein, und die Mutterlauge hat dann die Dichte 2,015. Die Gegenwart der Salzsäure verhindert daher die Bildung der Hydrate des Zinnchlorürs im krystallisirten Zustande.

P. Hautefeuille und J. Margottet[2]) haben analog der von Ihnen[3]) dargestellten Verbindung der *Phosphorsäure mit der Kieselsäure* analoge Verbindungen der ersteren mit *Titan-*, *Zirkon-* und *Zinndioxyd* dargestellt. Die Orthophosphorsäure löst bei einer Temperatur, ehe sie Wasser abzugeben beginnt, die Hydrate der Titansäure, des Zirkondioxyds und der Zinnsäure auf. Die Menge der aufgelösten Säuren ist jedoch geringer als die der Kieselsäure. Während die Phosphorsäure etwa 5 Proc. Kieselsäure aufnimmt, löst die gleiche Säure nur etwa 2 Proc. Titansäure und Zirkondioxyd und ein wenig mehr Zinnsäure auf. Die Verbindungen scheiden sich in Octaëdern oder Würfeloctaëdern von vollkommener Regelmäfsigkeit und starkem Brechungsvermögen

---

[1]) Compt. rend. **103**, 213. — [2]) Compt. rend. **102**, 1017. — [3]) JB. f. 1883, 319.

ab und entsprechen in ihrer Zusammensetzung genau der Kieselsäureverbindung $P_2O_5 . 2SiO_2$. Das *Zirkonphosphat*, $P_2O_5 . 2ZrO_2$, wird von Säuren und saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen, zersetzt sich dagegen leicht mit schmelzenden Carbonaten unter Bildung eines unlöslichen Alkalizirkonats. Das *Titansäurephosphat*, $P_2O_5 . 2TiO_2$, und das *Zinnsäurephosphat*, $P_2O_5 . 2SnO_2$, verhalten sich ähnlich. Sie können nur in octaëdrischer Form erhalten werden, während das Kieselsäurephosphat noch in drei anderen mit diesen nicht vereinbaren Formen auftritt.

O. von der Pfordten[1]) hat ausführliche Untersuchungen über das *Titan* veröffentlicht. Nach einer historischen Einleitung bespricht Er zunächst die Gewinnung reiner Gasströme, wie *Schwefelwasserstoff*, *Wasserstoff und Kohlensäure*, dann die Methoden der *Analyse der Titanverbindungen* und geht im zweiten Abschnitt zur Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der *Schwefelverbindungen des Titans* über. Die erhaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenstellen. *Reines Schwefelwasserstoffgas* erhält man, indem man das Gas mit Chromochlorid von Sauerstoff befreit[2]) und dann mit Phosphorpentoxyd trocknet. Das in gewöhnlicher Weise aus Zink und Schwefelsäure gewonnene Wasserstoffgas enthält keinen Sauerstoff beigemengt. Für das Titan und eine Reihe anderer Elemente, welche grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, eignet sich zur Gewinnung von Sulfiden die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Chloride besser als die gewöhnliche Methode, Erhitzen der Oxyde im Schwefelkohlenstoffdampf, wobei keine reinen Producte entstehen. Schwefelwasserstoff reducirt bei niedriger Temperatur das *Titantetrachlorid* nur zu *Dichlorid*, und bildet bei höherer eine Verbindung, die wahrscheinlich ein *Sulfochlorid* ist. Bei Rothglühhitze entsteht dagegen reines krystallisirtes *Titandisulfid*, da sich die zuerst gebildeten Producte auch weiter in dieses umwandeln. Das reine *Titansulfid*, TiS_2, ist eine prächtige, metallglänzende, gelbe Substanz, pyritähnlich kry-

---

[1]) Ann. Chem. 234, 257. — [2]) Vergl. JB. f. 1885, 374.

stallisirend. Einzelne amorph gebliebene Theile sehen schwarz aus, werden aber beim Reiben gelb; der Strich ist gelb; die Haut wird wie von Musivgold benetzt. Beständig bei gewöhnlicher Temperatur, wird es beim Glühen unter Feuererscheinung oxydirt. Mit Salpetersäure und Soda gemengt, giebt es schon bei mäfsigem Erhitzen eine prächtige Feuererscheinung mit Funkensprühen. Schwefelkohlenstoff extrahirt keinen Schwefel. Wasser, verdünnte Säuren und Ammoniak lösen es nicht. Siedende Alkalilauge löst es unter Bildung von titansaurem Salz. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es unter Schwefelabscheidung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Abscheidung von Schwefel. Beim Erhitzen des Titandisulfids im Kohlensäurestrome findet bei Rothglühhitze vollständige Oxydation statt. Im Stickstoffstrome zerfällt es zu Sesquisulfid, ebenso im Wasserstoffstrome bei der in einem Glasrohre zu erreichenden Hitze. Das *Titansesquisulfid*, Ti_2S_3, ist eine metallische, grauschwarze Substanz, die in den Formen des angewandten Sulfids krystallisirt. Der Strich ist schwarz. Es ist an der Luft, gegen Wasser und verdünnte Säuren beständig und wird auch von Natronlauge nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es, indem sie sich grün färbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter grünlicher Färbung; Fluorwasserstoffsäure löst es dagegen beim Erwärmen im Wasserbade nicht; bei höherer Temperatur wird es unter Oxydation gelöst. (Das von Thorpe[1]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Titansäure erhaltene Titansesquisulfid ist keine einheitliche Substanz, sondern wahrscheinlich titanhaltig.) Beim stärkeren Erhitzen in einer Platinröhre im Wasserstoffstrome entsteht *Titanmonosulfid*, TiS, eine metallische, dunkelbraunrothe, wismuthähnlich glänzende Substanz, einen schwarzen Strich gebend. Es ist gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ebenso beständig wie die beiden anderen Sulfide. Auch von Natronlauge wird es nicht gelöst. Kalte concentrirte Salpetersäure oxydirt es ebenfalls, die Grünfärbung ist aber nicht so schön, wie beim Sesquisulfid. Heifse verdünnte Salpetersäure und Königswasser oxy-

---

1) JB. f. 1885, 549.

diren es nur schwierig. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung; Fluorwasserstoff löst es nicht.

In einer zweiten Abhandlung hat Derselbe [1]) auch noch die *Chlor-* und *Sauerstoffverbindungen des Titans* näher untersucht. *Rutil* von St. Yrieux und aus Norwegen enthält etwas *Vanadin*, und wahrscheinlich wird dies auch bei anderen Rutilsorten der Fall sein. Dasselbe geht auch in die gereinigte Titansäure über und bei deren Darstellung ist darauf Rücksicht zu nehmen. Die dem Titanchlorid hartnäckig anhaftende, gelbfärbende Verbindung ist nicht Eisenchlorid, sondern *Vanadinoxychlorid*. Das reine *Titantetrachlorid*, $TiCl_4$, ist eine absolut farblose, lichtbrechende Flüssigkeit. Es zeigt in hohem Grade die Eigenschaft, dafs sein Siedepunkt durch beigemengte Gase, wie Chlor, Kohlensäure, erniedrigt wird. Es greift Kautschuk besonders in der Wärme stark an, weniger Kork, weshalb letzterer sich ausschliefslich zu Verschlüssen bei der Destillation eignet. An der Luft stöfst es dicke Wolken von Salzsäure und Titansäure aus, eine Zersetzung, die lediglich durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft bedingt ist. Von trockenem Sauerstoff wird es nicht angegriffen. Mit Wasser zersetzt es sich mit grofser Heftigkeit. Alkohol wirkt weit ruhiger und giebt damit eine klare Lösung, aus welcher Titansäure durch Ammoniak gefällt werden kann. Für den Zweck der Analyse ist das Eintragen des Chlorids in Alkohol demjenigen in Wasser entschieden vorzuziehen. Versetzt man die alkoholische und mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether, so wird sie gelb. Bringt man Titanchlorid direct mit Aether zusammen, so entsteht unter heftiger Reaction eine intensiv gelbe Lösung. Giefst man Titanchlorid in concentrirte Salzsäure, so bildet sich unter starker Wärmeentwickelung eine gelbe Verbindung, während zugleich Chlorwasserstoff entweicht. Beim Umschütteln löst sich dieselbe in überschüssiger Salzsäure zu einer völlig klaren, hellgelben Flüssigkeit auf, die an der Luft nicht raucht und mit Wasser beliebig ohne Trübung verdünnt werden kann. Titanchlorid ist kein Leiter der Elektricität und wird daher auch

[1]) Ann. Chem. 237, 201.

durch den Strom nicht zersetzt. Schmilzt man *Titansäure* mit Kaliumcarbonat, versetzt alsdann die Schmelze mit etwa 36 procentiger Salzsäure, ohne zu erwärmen, und filtrirt, so wird nach längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man auf dem Filter mit Wasser auswaschen kann. Diese *Titansäuregallerte* ist weniger consistent als die Kieselgallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab. Läfst man Titanchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage über einer reichlichen Menge Natriumamalgam stehen, so bedeckt sich das letztere nach und nach mit einem schwarzen Ueberzuge von *Titandichlorid.* Bei sehr langer Einwirkung des Amalgams entsteht in Folge der Einwirkung des unverändert gebliebenen Tetrachlorids auf das Dichlorid auch violettes *Trichlorid.* Das schwarze Reductionsproduct löst sich in Alkohol oder Wasser mit brauner bis rothbrauner Farbe. Die Lösung reagirt sauer auf Pflanzenfarben und zeigt sich im verschlossenen Gefäfse ungemein beständig. An der Luft oxydirt sie sich rascher und wird nach etwa acht Tagen vollkommen farblos. Versetzt man die braune Lösung mit Rhodankalium, so verändert sie ihre Farbe nicht, setzt man dann etwas Salzsäure und Aether zu, so wird die unten stehende Flüssigkeit farblos, während der Aether sich dunkelbraun färbt. Diese Reaction ist ebenso empfindlich als charakteristisch, sie wird mit keiner anderen Verbindungsstufe des Titans erhalten. Dampft man die Lösung des Dichlorids auf dem Wasserbade zur Trockne ab, so oxydirt sie sich zum Theil unter Abscheidung von Titansäure, ein anderer Theil bildet eine bräunliche, klebrige, nicht trocknende Masse, welche mit Wasser aufgenommen die Aetherreaction noch prachtvoll gab. Es war somit auch beim Eindampfen ein Theil Dichlorid unzersetzt geblieben. Salpetersäure, Kaliumpermanganat oxydiren dieses leicht; Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium fällen tiefschwarzes *Titanhydroxydul*, das sich in concentrirten Säuren mit brauner, in verdünnten Säuren mit gelber Farbe wieder löst, an der Luft sich oxydirt und blau wird. Cyankalium fällt ebenfalls schwarz, der Niederschlag scheint beständiger zu sein als das Hydroxydul.

Natriumphosphat fällt blauschwarzes *Titanoxydulphosphat.* Natriumoxalat fällt einen grünbraunen Niederschlag, im Ueberschufs mit rothbrauner Farbe wieder löslich; Ferrocyankalium fällt dunkelbraun; Ferricyankalium hellrothbraun; Ammoniumolybdat dunkelbraun; bernsteinsaures Natrium grünschwarz. Gerbsäure giebt eine dunkelbraunrothe, stark gefärbte Lösung. Alle diese Niederschläge oxydiren sich an der Luft und werden weifs. — Er erinnert ferner noch daran, dafs auch Schwefelwasserstoff im Stande ist, *Titantetrachlorid* zu Dichlorid zu reduciren, und macht darauf aufmerksam, dafs bei der von Robinson und Hutchins [1]) empfohlenen Darstellungsweise von metallischem Titan, Erhitzen von Titantetrachlorid mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren stets eine reichliche Menge von Titandichlorid erhalten wird, und dafs dies kein Weg sei, um ein chlorfreies Titan darzustellen. Zur Reduction der *Titansäure* und Verbindungen liefs Er Natriumamalgam auf verschiedene Lösungen einwirken. Giefst man *Titanchlorid* in Salzsäure und giebt Natriumamalgam zu, so findet zuerst eine sehr heftige Reaction statt und es scheidet sich ein violettes Pulver von *Titantrichlorid* aus, welches in Salzsäure nur schwer löslich ist. Das Pulver löste sich auf Zusatz von Wasser mit violetter Farbe und gab zwar die Aetherreaction, bei den Fällungsreactionen traten jedoch beträchtliche Abweichungen ein. Es war somit hauptsächlich Titanchlorid abgeschieden, in der Lösung war indefs die Reduction theilweise bis zum Dichlorid fortgeschritten. Reducirt man eine Lösung von *Kaliumtitanfluorid* mit Natriumamalgam und Salzsäure, so erhält man je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Producte. Eine nicht zu verdünnte, mit ziemlich viel Salzsäure versetzte Lösung wird beim allmählichen Zugeben des Amalgams schön grün, wie die von Rammelsberg [2]) mit Zink und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit. Diese grüne Lösung giebt ganz dieselben Reactionen, wie die aus Titanchlorid und Salzsäure erhaltene violette, obwohl sie die Aetherreaction nicht zeigt. Versetzt man aber diese grüne Lösung mit noch mehr Natriumamalgam, so wird sie farblos und

[1]) JB. f. 1884, 438. — [2]) JB. f. 1874, 280.

zeigt jetzt die Aetherreaction sehr schön, weil nunmehr Reduction zur Monoxydverbindung eingetreten ist. Bei noch weiterer Einwirkung von Natriumamalgam fällt schwarzes *Titanhydroxydul* aus. Nimmt man von Anfang an wenig Salzsäure und viel Wasser, so wird die Säure verbraucht, noch ehe das Monoxyd völlig entstanden ist, und man erhält einen schwarzen Hydroxydniederschlag. Eine Ti_3O_5 enthaltende Lösung, welche der von Rammelsberg mit Zink erhaltenen entsprach, konnte mit Natriumamalgam nicht gewonnen werden. Zum Schlufs hat Er noch die Einwirkung von trockenem *Wasserstoff auf Titansäure* bei sehr hoher Temperatur näher untersucht. Er erhielt jedoch nicht, wie Ebelmen [1]), Titansesquioxyd, Ti_2O_3, sondern eine tiefblaue Verbindung, welcher die Formel Ti_7O_{12} zukommt, das heifst die einer Verbindung der Ortho-Titansäure, $Ti(OH)_4$, mit dem Sesquioxyd, $Ti(OH)_3$, nach der Gleichung $3\,Ti(OH)_4 + 4\,Ti(OH)_3 = (TiO_4)_3Ti_4 + 12\,H_2O$.

L. Bourgeois [2]) hat krystallisirte *Titanate des Baryts und Strontians* durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit dem entsprechenden Carbonat bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid des gleichen Erdalkalimetalls dargestellt. Das *Baryumtitanat*, $2\,BaO.3\,TiO_2$, wird derart in Form lebhaft glänzender, stark lichtbrechender, gelb bis hellbraun gefärbter Würfel oder Würfeloctaëder erhalten, welche aber nach ihrem optischen Verhalten nicht dem regulären Systeme angehören, sondern aus einer würfelförmigen Anhäufung rhombischer Blättchen bestehen. Die Dichte der Krystalle ist 5,91. Das *Strontiumtitanat*, $2\,SrO.3\,TiO_2$, bildet noch kleinere Würfel ohne Modificationen, von schmutziggelber oder hellbrauner Farbe; die Doppelbrechung der Krystalle ist ziemlich schwach, sonst sind aber die optischen Anomalien die gleichen wie beim Baryumsalz. Die Dichte ist 5,1. Das *Calciumtitanat* wird auf dieselbe Weise erhalten. Es gleicht im Aeufseren den vorhergehenden Salzen, nur läfst sich im polarisirten Lichte eine ziemlich starke Doppelbrechung nachweisen. Die Zusammen-

---

[1]) JB. f. 1847/1848, 403; vergl. Deville, JB. f. 1861, 7. — [2]) Compt. rend. 103, 141; Bull. soc. chim. [2] 46, 262.

setzung nähert sich der Formel $CaO . TiO_2$. Es ist daher identisch mit dem *Perowskit.*

Die Untersuchungen von A. Piccini[1]) über dem *Titansesquioxyd entsprechende Fluortitanverbindungen* finden sich auch anderweitig[2]) veröffentlicht.

L. Troost und L. Ouvrard[3]) haben einige *Doppelphosphate des Thoriums* und des *Zirkoniums mit Kalium* dargestellt. Setzt man zu schmelzendem Kaliummetaphosphat Thorerde oder amorphes Thoriumphosphat oder wasserfreies Thoriumchlorid, so viel als sich lösen kann, läfst langsam erkalten und behandelt die Schmelze mit angesäuertem Wasser, so löst sich das Kaliummetaphosphat und ein *Doppelphosphat von Thorium und Kalium*, während ein unlösliches Krystallpulver zurückbleibt. Dasselbe besteht aus orthorhombischen Prismen, die energisch auf polarisirtes Licht wirken. Ihre Dichte ist 5,75 bei 12°, sie sind unlöslich in Salpetersäure und Salzsäure, sowie in dem Gemenge der beiden. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $K_2O . 4ThO_2 . 3P_2O_5$. Analog entsteht beim Auflösen von Zirkon, amorphem Zirkoniumphosphat oder Zirkoniumchlorid in schmelzendem Kaliummetaphosphat und langsamem Erkaltenlassen, nach Entfernung der löslichen Phosphate mit angesäuertem Wasser, ein krystallinisches Pulver eines *Zirkoniumkaliumphosphates*, $K_2O . 4ZrO_2 . 3P_2O_5$. Die Krystalle sind rhomboëdrisch, wirken energisch auf das polarisirte Licht und gehören wahrscheinlich dem hexagonalen Systeme an. Ihre Dichte ist 3,18 bei 12°. Sie werden von Säuren und Königswasser nicht angegriffen. Löst man in ähnlicher Weise bis zur Sättigung Thorerde, ihr Phosphat oder Chlorid in Kaliumpyrophosphat, so erhält man auch ein beim Behandeln mit Wasser unlöslich zurückbleibendes Krystallpulver, das aus quadratischen Octaëdern besteht, ein spec. Gewicht von 4,688 bei 7° besitzt und sich in Salpetersäure löst. Dieses *Thoriumkaliumphosphat* entspricht der Formel $K_2O . ThO_2 . P_2O_5$. Gröfsere Krystalle mit gestreiften Flächen von derselben

---

[1]) JB. f. 1885, 549. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 104. — [3]) Compt. rend. 102, 1422.

Zusammensetzung erhält man, wenn der Schmelze Chlorkalium hinzugefügt wird. Auf ganz die gleiche Weise erhält man ein krystallinisches *Kaliumzirkoniumphosphat*, $K_2O.ZrO_2.P_2O_5$, in farblosen hexagonalen Blättchen vom spec. Gewicht 3,076 bei 7°; unlöslich in Wasser, Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser, löslich in heifser concentrirter Schwefelsäure. Löst man in schmelzendem Kaliumorthophosphat die erwähnten Thorium- resp. Zirkoniumverbindungen auf, so erhält man ein *Thoriumkaliumphosphat* von der Zusammensetzung $6K_2O.3ThO_2.4P_2O_5$ in hexagonalen Blättchen von 3,95 spec. Gewicht bei 12°, löslich in Säuren, während das auf gleiche Weise erhaltene *Zirkoniumkaliumphosphat* wieder dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die mit Kaliumpyrophosphat erhaltene Verbindung. Erhitzt man die Schmelze so stark, dafs Phosphorsäure und Alkali sich verflüchtigen, so erhält man sehr hübsche reguläre Würfeloctaëder von *Thorerde* mit dem spec. Gewicht 9,876 bei 15°. Die durch stärkeres Erhitzen bis zur Verflüchtigung der Phosphorsäure und des Kali's erhaltene *Zirkonerde* bildet quadratische Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; ihr spec. Gewicht ist 5,726 bei 17°. Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich, dafs man mittelst Kaliummeta- und -pyrophosphat analog zusammengesetzte, aber nicht isomorphe Kaliumdoppelphosphate des Thoriums und Zirkoniums erhält, dafs dagegen die mit Kaliumorthophosphat erhaltenen Producte verschiedene Zusammensetzung besitzen. Aufserdem sind auch die durch Calciniren erhaltenen Krystalle des Thorium- und Zirkoniumoxyds nicht isomorph.

W. Gibbs[1]) hat den Schlufs Seiner[2]) Untersuchungen über *complexe Metallsäuren* noch anderweitig veröffentlicht.

J. T. Brierley[3]) hat durch *Elektrolyse* reines *Vanadintrioxydsulfat*, $V_2O_3.4SO_3.9H_2O$, dargestellt. Der Apparat wurde derart angeordnet, dafs aller elektrolytischer Wasserstoff nutzbar zur Reduction gelangte, der Sauerstoff aber weggeführt wurde, ohne die Reduction zu stören. Die Operation beginnt man am besten mit einer reinen Lösung von Vanadintetroxyd in ver-

[1]) Am. Chem. J. 7, 392. — [2]) JB. f. 1885, 527 u. ff. — [3]) Chem. Soc. J. 49, 822.

dünnter Schwefelsäure, wie man sie leicht durch die reducirende Wirkung des Schwefeldioxyds erhält. Die tiefblaue Lösung des Vanadintetroxyds wird in eine, die negative Elektrode bildende Platinschale gegossen, während die neben verdünnter Schwefelsäure die positive Platinelektrode enthaltende Thonzelle gerade die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Die Reduction schreitet regelmäfsig fort und kann durch Erwärmen beschleunigt werden. Das Ende der Reaction wird angezeigt durch die intensiv grüne Farbe der Lösung, die auch beim starken Verdünnen mit Wasser rein grün erscheinen mufs. Die concentrirte grüne Lösung des Trioxyds wird hierauf mit der zwölffachen Menge starker Schwefelsäure gemischt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf das ganze Trioxyd in Verbindung mit Schwefelsäure als ein hellgrünes, sandiges Krystallpulver sich abscheidet, das abgesaugt, mit starkem Alkohol schwefelsäurefrei gewaschen und dann in einem mit Leuchtgas gefüllten Exsiccator getrocknet wird. Dasselbe löst sich in Wasser mit prächtig grüner Farbe; aus dieser Lösung fällen Alkalien es als schmutziggrüne, etwas gallertartige Masse, welche rasch an der Luft oxydirt wird. Die braunen Trioxydlösungen, welche bei der Reduction von Vanadinsäurelösungen manchmal erhalten werden, verdanken ihre Farbe dem Vorhandensein von *basischen Trioxydsalzen*. Es läfst sich dies leicht dadurch constatiren, dafs sich das gefällte, grüne, wasserhaltige Trioxyd leicht in der grünen Lösung des Sulfats unter Bildung einer tiefchokoladebraunen Flüssigkeit auflöst, die beim Abdampfen eine grünlich scheinende amorphe Masse hinterläfst, welche sich wieder in Wasser mit brauner Farbe löst. Andererseits wird die braune Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure wieder grün. Obige Reductionsmethode läfst sich auch für andere niedere Oxyde des Vanadins gebrauchen. Bei weiter fortgesetzter Reduction wird eine lavendelfarbige Lösung von *Vanadindioxyd* erhalten, aus welcher durch Basen gallertiges, tief purpurrothes *Vanadindihydroxyd* gefällt wird.

Derselbe [1]) hat durch Vermischen von *Hypovanadinsulfat* mit einem alkalischen *Metavanadat* und etwas Natronlauge gut

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 30; Ann. Chem. 232, 359.

krystallisirbare Salze von violetter oder tiefgrüner Farbe erhalten, welche wechselnde Mengen der beiden Oxyde V_2O_4 und V_2O_5 enthalten. *Lösliches Natriumsalz*, $2V_2O_4 . V_2O_5 . 2Na_2O . 13H_2O$. 12 g Vanadinpentoxyd werden mit einem Ueberschufs gesättigten Schwefeldioxyds übergossen, und wird das Gemisch unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure zum Kochen erhitzt. Die erhaltene tiefblaue Lösung wird nach Verjagen des Schwefeldioxyds mit einer heifsen Lösung von 6 g Vanadinpentoxyd in überschüssiger Natronlauge gemischt, mit noch mehr Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, nach einigem Stehen mit Essigsäure wieder angesäuert, filtrirt und die Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat versetzt, worauf das Vanadinsalz in schwarzen glänzenden Krystallen ausfällt. Dieselben werden zuerst mit Natriumacetatlösung, dann mit Alkohol gewaschen. Sie bestehen aus Tafeln, die sich unter dem Mikroskop als Aggregate von kurzen hexagonalen Säulen erweisen (der Winkel zwischen Pyramidenfläche und Prisma beträgt 133° 45′), leicht in Wasser mit schwarzgrüner Farbe, und nicht löslich in starken Salzlösungen, besonders in Acetaten, sind. Beim Kochen mit Kalium- und Ammoniumacetat bilden sich violette unlösliche Salze dieser Metalle. *Lösliches Kaliumsalz*, $2V_2O_4 . V_2O_5 . 2K_2O . 6H_2O$. 20 g Pentoxyd wurden mit Schwefeldioxyd reducirt, mit einer Lösung von 10 g Pentoxyd in Kalilauge gemischt, noch mehr Kalilauge bis zur alkalischen Reaction zugefügt, zum Kochen erhitzt, filtrirt, eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumacetat hinzugesetzt und auf dem Wasserbade verdampft. Beim Abkühlen schieden sich kleine Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als ein Gemenge von dunkelvioletten Octaëdern mit dunkelgrünen, vierseitigen Krystallen sich erwiesen. In heifsem Wasser lösten sich die letzteren auf, während die dunkelvioletten ungelöst zurückblieben. Das dunkelgrüne Filtrat wurde wieder mit Kaliumacetat gefällt und bis zum Wiederauflösen erwärmt, worauf sich beim Erkalten schöne grünschwarze Krystalle von obiger Zusammensetzung abschieden. *Unlösliches Kaliumsalz*, $2V_2O_4 . 4V_2O_5 . 5K_2O . H_2O$. Das oben erwähnte dunkelviolette Salz kann leicht aus den Mutterlaugen des schon beschriebenen

Natriumsalzes erhalten werden, wenn man die dunkelgrüne Lösung mit Kaliumacetat gehörig kocht, wobei sich bald kleine metallglänzende Krystalle auf der Oberfläche der Flüssigkeit bilden. *Lösliches Ammoniumsalz*, $2V_2O_4 . 2V_2O_5 . (NH_4)_2O . 14H_2O$, bildet sich, wenn man Vanadinpentoxyd in kochendem Ammoniak löst, $^2/_3$ davon reducirt, mit dem unveränderten letzten Drittel wieder mischt, die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch macht, sowie ohne zu kochen mit Essigsäure ansäuert und mit Alkohol versetzt, wobei sich das Salz als ein grünschwarzer krystallinischer Niederschlag, der sehr unbeständig ist, abscheidet. *Unlösliches Ammoniumsalz*, $2V_2O_4 . 4V_2O_5 . 3(NH_4)_2O . 6H_2O$. Dieses Salz bildet sich leicht aus dem vorhergehenden, wenn man zu der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung Chlorammonium setzt und eine Zeit lang gelinde erhitzt. Man erhält dann kleine, dunkelviolette, metallglänzende Krystalle, aus achteckigen Blättchen bestehend. In nahem Zusammenhang zu diesen Salzen steht das bei langem Verweilen des schwarzen Vanadintrioxyds an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser sich bildende hellgrasgrüne Product[1]), $V_2O_4 . 2V_2O_5 . 8H_2O$. Dasselbe löst sich in verdünnter Schwefelsäure und giebt beim Neutralisiren mit Kalilauge das unlösliche Kaliumsalz. Ein anderes *Oxydgemenge*, $3(V_2O_4 . V_2O_5) . 8H_2O$, wird durch gelindes Erhitzen des unlöslichen Ammoniumsalzes erhalten. Dasselbe nimmt Wasser aus der Luft auf und zeigt dann obige Zusammensetzung. Das gleiche *Oxyd*, V_4O_9, erhält man durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer heifs gesättigten Lösung von Ammoniummetavanadat und nachherigem Behandeln mit Schwefeldioxyd, bis die Lösung grün geworden ist.

A. Ditte[2]) hat in Fortsetzung Seiner[3]) Versuche über das Vanadium eine Reihe von Verbindungen der *Vanadinsäure* mit anorganischen Säuren beschrieben. *Vanadinschwefelsäure*, $V_2O_5 . 3SO_3 . 3H_2O$. Vanadinpentoxyd löst sich in heifser concentrirter Schwefelsäure zu einer dunkelbraunen klaren Flüssigkeit. Es

---

[1]) Vergl. Roscoe, JB. f. 1867, 242. — [2]) Compt. rend. 102, 757. — [3]) JB. f. 1885, 557 u. ff.

ist dies eine übersättigte Lösung, aus welcher sich beim Reiben der Gefäſswände kleine citronengelbe Krystalle abscheiden, die sich rasch vermehren, so daſs bald das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle ziehen begierig Wasser an; ihre Lösung in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser ist hellgrün; sie läſst sich als eine einfache Lösung der Vanadinsäure in Schwefelsäure betrachten, denn beim Kochen trübt sie sich und es scheiden sich die rothen Flocken der löslichen Vanadinsäure ab; setzt man Salpetersäure hinzu, so erhält man eine gelbe Lösung, welche die zweite Modification der Vanadinsäure enthält. Die grüne Lösung zersetzt sich nicht mehr beim Erwärmen, wenn man ihr eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt hat. Beim Eindampfen wird sie dunkler, dann röthlichbraun und zuletzt tief rothbraun, und in diesem Zustande scheiden sich noch in der Wärme schöne orangerothe Krystalle ab, welche die gleiche Zusammensetzung wie die obigen haben und beim Zerreiben ein citrongelbes Krystallpulver geben. *Vanadinphosphorsäure*, $V_2O_5 . P_2O_5 . 14 H_2O$. Erhitzt man geschmolzene Vanadinsäure mit einer concentrirten Phosphorsäurelösung, so wandelt sie sich bald in gelbliche Krystallblättchen um, welche in der concentrirten Säure sehr wenig löslich sind, dagegen sich leicht in Wasser, das nur wenig Phosphorsäure enthält, lösen. Die so erhaltene gelbe, etwas röthliche Lösung setzt beim Erkalten schöne goldgelbe Blättchen der obigen Verbindung ab. Beim Erhitzen verändern diese Krystalle ihr Aussehen nicht, verlieren aber bis auf 4 Mol. alles Wasser. Wenn die Phosphorsäurelösung concentrirter ist, sind die Blättchen grüngelb gefärbt. Man erhält diese leicht, wenn man die rothe Vanadinsäure mit einer Phosphorsäure mittlerer Concentration in Berührung bringt. Nach einigen Stunden in der Kälte, fast augenblicklich beim Erwärmen, wandelt sich die Vanadinsäure in schöne, glänzende, grüngelbe Blättchen um, welche, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2 V_2O_5 . 3 P_2O_5 . 9 H_2O$ besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur enthalten sie viel mehr Wasser. — *Vanadinarsensäure.* Eine concentrirte und heiſse Arsensäurelösung in eine concentrirte Lösung rother Vanadinsäure gegossen,

fällt dieselbe in Flocken, welche sich in einem Ueberschufs der Arsensäure wieder lösen. Man erhält auf die Art eine hellgelbe Lösung, die sich dunkler färbt und roth wird, wenn man Vanadinsäure hinzufügt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glänzende, gelbe Krystalle, $V_2O_5 . As_2O_5 . 18 H_2O$, ab. Behandelt man wasserfreie Vanadinsäure mit einer concentrirten und heifsen Arsensäurelösung, so wandelt sie sich in Krystallblättchen um, welche sehr wenig löslich in der concentrirten Flüssigkeit sind, aber auf Zusatz von Wasser sich lösen. Die so erhaltene Lösung ist granatroth; heifs gesättigt scheidet sie schöne Krystalle ab, welche ganz den vorhergehenden gleichen, aber nur 14 Mol. H_2O enthalten. — *Vanadinjodsäure*, $V_2O_5 . J_2O_5 . 5 H_2O$, bildet sich beim Erhitzen der Vanadinsäure mit einer concentrirten Jodsäurelösung in perlmutterglänzenden schillernden Blättchen, welche bei 150° 4 Mol. Wasser verlieren und dann lebhaft roth werden. Stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Joddämpfen. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle erhält man beim Concentriren goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $2 V_2O_5 . 3 J_2O_5 . 18 H_2O$. Eine Verbindung der *Vanadinsäure mit Molybdänsäure* erhält man, wenn man ein Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, das einen Ueberschufs an Salpetersäure enthält, kocht. Es bildet sich zunächst ein röthlicher, nicht krystallisirter Niederschlag, welcher, mit einer grofsen Menge Salpetersäure gekocht, sich nach und nach in feine, durchsichtige, orangerothe Nadeln, $V_2O_5 . 8 MO_3 . 5 H_2O$, verwandelt. Die *Vanadinmolybdänsäure* löst sich nur wenig in kochender Salpetersäure und noch weniger in Wasser.

Derselbe [1]) machte auch einige Angaben über die *Ammoniumvanadate*. Das *normale Salz*, NH_4VO_3, bildet sich immer, wenn Vanadinsäure mit überschüssigem Ammoniak in Berührung ist. Es ist durch seine Unlöslichkeit in gesättigter Salmiaklösung charakterisirt. Kaltes Wasser löst nur 10 g per Liter, kochendes 63 g, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Die zuerst

---

[1]) Compt. rend. 102, 918.

gelbe Lösung färbt sich bei verlängertem Kochen zunächst orangegelb und trübt sich nach einigen Stunden, indem die Blättchen des *Trivanadats* sich absetzen. Eine heiſse Lösung dieses Ammoniumvanadats muſs daher einen Ueberschuſs von Ammoniak enthalten, wenn sie farblos sein soll; dieselbe setzt dann beim Erkalten farblose, glänzende, stark lichtbrechende, aus sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten, langen und spitzen Pyramiden bestehende Krystalle ab. Beim gelinden Erhitzen verlieren sie Ammoniak und färben sich braun. *Ammoniumsesquivanadat*, $3\,V_2O_5 . 2(NH_4)_2O$, bildet sich, wenn man Vanadinsäure auf eine gesättigte Lösung von neutralem Ammoniumoxalat einwirken läſst. Die erhaltene orangerothe Lösung setzt neben hellgelben Krystallen eines Oxalovanadats rubinrothe durchsichtige Krystalle ab, deren Form sich von einem klinorhombischen Prisma ableitet. Diese Krystalle sind selbst in kaltem Wasser leicht löslich. Sie bilden zerrieben ein orangerothes Pulver, das bei gelindem Erwärmen unter Verlust von Wasser dunkelroth wird; unterhalb des Schmelzpunktes der Vanadinsäure verlieren sie alles Ammoniak. Je nach der Temperatur, bei welcher sie sich abscheiden, enthalten die Krystalle 4 oder 6 Mol. Wasser. *Ammoniumdivanadat*, $2\,V_2O_5 . (NH_4)_2O . 3\,H_2O$, erhält man, wenn man die kochend gesättigte Lösung des neutralen Vanadats mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und die granatrothe Lösung im Vacuum verdampft. Es bilden sich groſse granatrothe Krystalle mit goldigem Reflex, welche oft als sechsseitige Tafeln erscheinen, deren Grundform aber ein schiefrhombisches Prisma ist. Sie geben ein gelbes Pulver, das beim gelinden Erwärmen Wasser verliert und roth wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht alles Ammoniak. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und giebt eine rothe Lösung, die sehr wenig beständig ist, und nach kurzer Zeit gelbe Blättchen des Trivanadats abscheidet. *Gelbes Ammoniumtrivanadat*, $3\,V_2O_5 . (NH_4)_2O$. Dieses Salz bildet sich immer, wenn man eine Lösung des neutralen Vanadats längere Zeit kocht, oder die des Divanadats erwärmt. Es bildet kleine, dünne, durchsichtige, gelbe, achteckige Plättchen, indem die rechten Winkel durch Façetten abgeschnitten

sind, ist wenig löslich in kaltem und heifsem Wasser; die kochende Lösung enthält nur 1,5 g im Liter. Beim gelinden Erwärmen wird es zinnoberroth ohne Gewichtsverlust, beim Glühen zersetzt es sich vollständig. Dieses Salz ist das beständigste von allen sauren Vanadaten, und tritt deshalb unter den verschiedensten Umständen auf. Am raschesten bildet es sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf das neutrale Ammoniumvanadat. Man braucht nur die Lösung dieses Salzes mit überschüssiger Essigsäure zu versetzen und die rothe Lösung zu erwärmen, damit sich sofort die gelben Blättchen des Trivanadats abscheiden. *Rothes Ammoniumtrivanadat*, $3\,V_2O_5\,.(NH_4)_2O\,.\,5\,H_2O$. Giefst man einige Tropfen Essigsäure in eine kalte und gesättigte Lösung des neutralen Vanadats, so entsteht ein rother Niederschlag, der sich in mehr Essigsäure zu einer granatrothen Flüssigkeit auflöst. Diese giebt beim Verdampfen im trockenen Vacuum sehr kleine, dunkelrothe, undurchsichtige Krystalle, welche sehr wenig löslich in Wasser sind, und sich daher durch Waschen leicht rein erhalten lassen.

Derselbe [1]) hat auch die Einwirkung der *Vanadinsäure auf einige Ammonsalze* näher untersucht. Eine heifse Lösung von *Ammoniumphosphat* löst eine grofse Menge Vanadinsäure auf, und giebt damit eine tief dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden dunkelgranatrothe Krystalle (Octaëder mit abgestumpften Ecken oder manchmal rhomboidale Blättchen von nahezu 90°) absetzt, die leicht in Wasser mit dunkelrother Farbe sich lösen. Ammoniak färbt diese Lösung gelb, dann farblos, wenn es im Ueberschufs vorhanden ist. Beim gelinden Erhitzen verlieren die Krystalle: *vanadinphosphors. Ammon*, $4\,V_2O_5\,.\,P_2O_5\,.\,3\,(NH_4)_2O\,.\,16\,H_2O$, Wasser, ohne ihr Aussehen zu ändern; bei höherer Temperatur entwickelt sich Ammoniak. Die Mutterlauge wird beim Eindampfen durch Kochen gelb, nimmt aber beim Erkalten wieder ihre rothe Farbe an. Nach einiger Zeit treten jedoch gelbe Blättchen auf, die sich immer mehr vermehren und schliefslich die ganze Flüssigkeit anfüllen. Es sind

[1]) Compt. rend. 102, 1019, 1105.

kleine, gelbgrünliche, sechsseitige Prismen, leicht löslich mit orangerother Farbe in kaltem Wasser. Die Lösung wird gelb, dann farblos auf Zusatz von Ammoniak; schwach erhitzt verlieren sie Wasser, stärker erhitzt blähen sie sich auf und es entweicht Ammoniak. Ihre Zusammensetzung ist $2V_2O_5.4P_2O_5.5(NH_4)_2O.24H_2O$. Eine dritte analoge Verbindung erhält man beim Auflösen des gelben Ammoniumtrivanadats in einer heifsen Lösung von Ammoniumphosphat. Die klare grünlichgelbe Lösung krystallisirt selbst nicht bei starker Concentration. Sowie man aber einige feste Partikelchen, die sich immer an den Wänden abscheiden, in die Flüssigkeit fallen läfst, scheiden sich glänzende citrongelbe Blättchen aus, welche leicht löslich in Wasser sind und die Zusammensetzung $3V_2O_5.2P_2O_5.5(NH_4)_2O.24H_2O$ besitzen. Analoge Verbindungen der Vanadinsäure erhält man beim Auflösen derselben in einer Lösung von *arsensaurem Ammoniak* [citronengelbe glänzende Blättchen, $2V_2O_5.4As_2O_5.5(NH_4)_2O.18H_2O$], *molybdänsaurem Ammoniak* [weifse seideglänzende Nadeln, $2V_2O_5.4MoO_3.3(NH_4)_2O.9H_2O$], *wolframsaurem Ammoniak* [glänzende, dunkelrothe Octaëder, $V_2O_5.5WO_3.2(NH_4)_2O.10H_2O$]; *saurem jodsaurem Ammoniak* [kleine, durchsichtige, abgeplattete, kurze, schwach orangegelbe Prismen, $2V_2O_5.5J_2O_5.3(NH_4)_2O.20H_2O$]; sowie *oxalsaurem Ammon* [grofse, hellgelbe, schiefrhombische Krystalle, $3V_2O_5.8C_2O_4H_2.8(NH_4)_2O.12H_2O$, welche sich neben den rothen Krystallen des Ammoniumsesquivanadats (s. o.) abscheiden]. Verschieden davon verhält sich die Vanadinsäure gegen andere Ammonsalze. Eine Lösung von *Ammoniumsulfat* führt die rothe lösliche Vanadinsäure in die gelben Blättchen des *Ammoniumtrivanadats* über. *Ammoniumchromat* löst gegen 60° ziemlich viel Vanadinsäure. Die rothe Lösung giebt, im Vacuum verdampft, kleine Krystalle, $V_2O_5.2CrO_3.2(NH_4)_2O.7H_2O$. Dampft man jedoch die Lösung kochend ein, so bilden sich die gelben Krystalle des Ammoniumtrivanadats. Neutrales *Ammoniumjodat* verwandelt die Vanadinsäure langsam in die Krystalle des Trivanadats. Gleichzeitig bildet sich Ammoniumdijodat, welches das oben angeführte Doppelsalz geben kann. *Ammoniumborat* giebt gleichfalls Trivanadat, und wenn man die Wirkung

der Vanadinsäure erschöpft, so enthält das Filtrat nur wenig Vanadin, dagegen scheiden sich die Krystalle von reiner Borsäure ab. *Ammoniumacetat* giebt gleichfalls Trivanadat und saures Acetat. Mit *Ammoniumvanadat* gewinnt man auf Zusatz von Vanadinsäure in der Kälte eine rothe Lösung des *Divanadats*; über 70° wird die Lösung gelb und man erhält die Blättchen des *Trivanadats*. Eine dritte Gruppe von Ammoniumsalzen löste die Vanadinsäure gar nicht auf, sondern wandelte dieselbe in die in Wasser wenig lösliche Modification um. Hierher gehört das *Ammoniumnitrat*, und *Ammoniumperchlorat*. Das *Chlorammonium* greift die Vanadinsäure beim Kochen etwas an und giebt einige Blättchen des Trivanadats. Es ist dies jedoch nur die Folge der Dissociation des Salmiaks. Das Ammoniak vereinigt sich mit der Vanadinsäure, während die Salzsäure die Vanadinsäure ein wenig reducirt. Das *Ammoniumcarbonat* verhält sich auf besondere Weise. In der Kälte entwickelt die Vanadinsäure daraus Kohlensäure und giebt, wenn im Ueberschuſs, Ammoniumdivanadat. Neutrales Vanadat entsteht nur bei überschüssigem Carbonat.

Derselbe[1] hat auch die Einwirkung der *Wasserstoffsäuren gegen Vanadinsäure* näher untersucht. Gieſst man *Jodwasserstoffsäure* in eine heiſse Lösung der rothen Vanadinsäure, so entsteht sofort ein dunkelgrüner Niederschlag und es wird eine gewisse Menge Jod in Freiheit gesetzt. Ist die Jodwasserstoffsäure im Ueberschuſs, so verschwindet der grüne Niederschlag ganz beim Kochen; die Flüssigkeit bleibt durch das aufgelöste Jod stark gefärbt und wenn man sie in diesem Zustande eindampft, so ist das ausgeschiedene Product mit Jodkrystallen vermischt, von denen es nicht getrennt werden kann. Behandelt man jedoch zuvor die Lösung mit Silberpulver und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser, so erhält man eine grünlichblaue Flüssigkeit, die beim Verdampfen im Vacuum dunkelbraun wird und schlieſslich eine strahlige, fast schwarze zerflieſsliche Masse von der Zusammensetzung $2V_2O_3J_2 . 6HJ . 20H_2O$ absetzt. Läſst man dieselbe einige Tage im Exsiccator stehen, so verlieren sie Jod-

[1] Compt. rend. 102, 1310.

wasserstoffsäure, rauchen nicht mehr an der Luft und entsprechen jetzt der Formel $V_2O_3J_2.2HJ.8H_2O$. Die so erhaltenen Verbindungen leiten sich von dem Vanadintetroxyd, V_2O_4, ab. Behandelt man die Lösung mit Ammoniak, so erhält man einen dunkelgrünen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann und beim Auflösen in kochendem Wasser und Verdunstenlassen kleine grüne Kryställchen von *untervanadinsaurem Ammoniak*, $V_2O_4.2(NH_4)_2O$, bildet. Die Lösung oxydirt sich übrigens nach und nach an der Luft und wird farblos, indem sie in das neutrale Ammoniumvanadat übergeht. — *Bromwasserstoffsäure* fällt aus einer Lösung der rothen *Vanadinsäure* grünlichgelbe Flocken der wenig löslichen Modification. Dieselben lösen sich bei gelindem Erwärmen zu einer braunen Lösung, die freies Brom enthält, welches sich beim Kochen verflüchtigt. Es bleibt eine grünlichblaue Flüssigkeit zurück, die beim Verdampfen im Vacuum neben Kalistücken dunkelgrüne, sehr zerfließliche Krystalle, $V_2O_3Br_2.2HBr.7H_2O$, absetzt, deren Lösung sich gegen Ammoniak wie die der Jodwasserstoffverbindung verhält. — *Chlorwasserstoffsäure* scheidet auch zuerst den gelben Niederschlag der wenig löslichen Modification der Vanadinsäure ab. Beim Kochen löst sich dieselbe nach und nach unter Entwickelung von Chlor. Im Vacuum verdampft, färbt sich die Lösung allmählich dunkelbraun und trocknet, wenn wenig Vanadinsäure angewendet wurde, zu einem beinahe schwarzen Firniß ein. Bei mehr Vanadinsäure erhält man wenig ausgebildete Krystalle, $V_2O_3Cl_2.4H_2O$, die eine grüne Lösung geben.

Wie Er[1]) weiter nachwies, verhalten sich auch die *Alkalisalze dieser Säuren* reducirend gegenüber der *Vanadinsäure*. Mischt man die heißen Lösungen der rothen Vanadinsäure und *Jodkalium*, so erhält man eine rothe, jodhaltige Flüssigkeit und einen grünen, krystallinisch schillernden Niederschlag $2V_2O_4.K_2O.H_2O$. Die überschüssiges Jodkalium enthaltende Lösung verändert sich nicht beim Kochen. Nach starker Concentration erhält man beim Erkalten kleine hellgelbe Kry-

---

[1]) Compt. rend. **103**, 55.

stalle eines *Kaliumvanadats*, $V_2O_5 . 2K_2O$. Schmilzt man unter Ausschlufs von Wasser die Vanadinsäure mit überschüssigem Jodkalium in einem geschlossenen Porcellantiegel zusammen, so entweichen reichliche Joddämpfe und es hinterbleibt eine schwarze glänzende Masse, die mit lauem Wasser behandelt eine gelbrothe Lösung giebt und eine dunkelgrüne, krystallisirte Masse zurückläfst, welche aus dem wasserfreien *Hypovanadat*, $2V_2O_4 . K_2O$, besteht. Die rothe Lösung scheidet beim Eindampfen Krystalle des *Kaliumvanadats*, $KVO_3 . 3H_2O$, ab. — *Bromkaliumlösung* wandelt die rothe lösliche Vanadinsäure nur in die weniger lösliche Modification um. Beim Schmelzen eines Gemisches der beiden bemerkt man jedoch das Auftreten von Bromdämpfen und beim Auslaugen der Schmelze erhält man wieder die unlöslichen glänzenden Blättchen des Hypovanadats, während die Lösung beim Eindampfen Krystalle des Kaliumvanadats absetzt. — *Chlorkalium* wirkt auch beim Schmelzen äufserst langsam auf die Vanadinsäure ein. Der gröfste Theil derselben bleibt unverändert, doch läfst sich die Bildung einer kleinen Menge des Hypovanadats constatiren. — *Cyankalium* wirkt dagegen noch energischer reducirend als Jodkalium ein. Bringt man ein wenig der löslichen Vanadinsäure zu einer kochenden Lösung von reinem Cyankalium, so löst sie sich zuerst farblos auf und es entwickelt sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure. Fährt man mit dem Zusatz der Vanadinsäure fort, bis alles Cyankalium zerstört ist, so erhält man eine rothe Lösung, die bei der Concentration rothe Krystalle des Kaliumvanadats liefert, während auf dem Filter eine grüne Masse zurückbleibt, die noch unverändert Säure einschliefst. Durch Auflösen derselben in Cyankaliumlösung gewinnt man beim Eindampfen die dunkelgrünen Krystalle des Hypovanadats. Bei überschüssigem Cyankalium geht die Reduction noch etwas weiter und man erhält stets eine gewisse Menge von *Vanadintrioxyd*, V_2O_3. Das letztere Oxyd entsteht ausschliefslich, wenn man die Vanadinsäure mit überschüssigem Cyankalium zusammenschmilzt. Die geschmolzene Masse läfst beim Behandeln mit Wasser eine krystallinische dunkelgrüne Substanz zurück, welche schon in der Kälte von

Salpetersäure angegriffen wird. — Die *Haloidsalze des Natriums* und *Ammoniums* verhalten sich in ganz analoger Weise.

O. Manasse[1]) hat die *Vanadate der Erdalkalien* genauer untersucht. *Baryumsalze.* Das *normale Salz*, $BaV_2O_6 . H_2O$, wird beim Fällen des normalen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum als ein gelblichweifses Pulver neben schönen, orangerothen Krystallen gewonnen. Es entsteht reichlicher aus concentrirter als aus verdünnter Lösung des zweifach vanadinsauren Kaliums mit Chlorbaryum in der Kälte. Das $^5/_3$ *saure Salz*, $Ba_3V_{30}O_{28} . 19H_2O$, wird durch Fällung von zweifach vanadinsaurem Kalium mit löslichen Baryumsalzen erhalten. Der anfangs amorphe, käseartige, rothgelbe Niederschlag verwandelt sich nach kurzer Zeit, manchmal unter Abscheidung eines aus *Baryummetavanadat* bestehenden weifslichgelben Pulvers, in schöne rothgelbe Krystalle. Wird die Fällung in sehr verdünnten Lösungen vorgenommen, so dauert der Uebergang aus dem voluminösen in den krystallinischen Zustand mitunter tagelang. Eine ungefähre Löslichkeitsbestimmung in Wasser ergab das Verhältniss 1 : 5000. In prachtvollen, rothen, prismatischen Krystallen erhält man das Salz, sobald gleiche Aequivalente Kaliumdivanadat und Chlorbaryum in mäfsiger Verdünnung mit einem grofsen Ueberschufs von Essigsäure (spec. Gewicht 1,065) versetzt werden. Das *Drittel-* oder *Orthovanadat*, $Ba_3V_2O_8$, konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht erhalten werden, da es sich sofort in *Pyrovanadat*, $Ba_2V_2O_7$, und Baryumhydroxyd zersetzt. — *Strontiumsalze.* Beschrieben wurden das *normale Salz*, $SrV_2O_6 . 4H_2O$, das $^4/_3$ *saure Salz*, $Sr_3V_8O_{23} . 14H_2O$, das $^7/_4$ *saure Salz*, $Sr_4V_{14}O_{39} . 3H_2O$, und das *vierfach saure Salz*, $SrV_8O_{21} . 11H_2O$. Läfst man Kaliumdivanadat und Chlorstrontium nicht aus verdünnten Lösungen krystallisiren, so bilden sich Doppelverbindungen von saurem Strontium- und Kaliumsalz. Er erhielt derart ein $^7/_4$ *vanadinsaures Strontium-Kalium* in drei Modificationen: α-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 20H_2O + 3(Sr_4V_{14}O_{39} . 20H_2O)$; β-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 30H_2O + 3(Sr_4V_{14}O_{39} . 30H_2O)$; γ-Salz, $K_8V_{14}O_{39} . 18H_2O + Sr_4V_{14}O_{39} . 18H_2O$; ferner $^5/_2$ *saures*

[1]) Chem. Centr. 1886, 773. Ausz. aus Inauguraldissert. Berlin, Juli 1886.

vanadinsaures Kalium, $K_4V_{10}O_{27} . 12H_2O$. — *Calciumsalze*. Das *normale Salz*, $CaV_2O_6 . 4H_2O$, erhält man aus normalem Kaliumvanadat und Chlorcalcium durch freiwillige Verdunstung der Lösung. Das $^4/_3$ *saure Salz*, $Ca_3V_8O_{23} . 15H_2O$, wird aus gleichen Aequivalenten Kaliumdivanadat und Chlorcalcium mit einem Ueberschuſs von Essigsäure gewonnen. Das *zweifachsaure Salz*, $CaV_4O_{11} . 6H_2O$, entsteht bei freiwilliger Verdunstung gleicher Aequivalente von Kaliumdivanadat mit Chlorcalcium aus ziemlich concentrirter Lösung als schön rothe Krystallkruste. $^7/_3$ *saures Salz*, $Ca_3V_{14}O_{38} . 7H_2O$, scheidet sich beim Umkrystallisiren des $^8/_3$ *sauren Salzes*, $Ca_3V_{16}O_{43} . 26H_2O$, in heiſsem Wasser aus. Das *zweifach vanadinsaure Calcium-Kalium*, $CaV_4O_{11} . 4K_2V_4O_{11} . 22H_2O$, wurde aus der Mutterlauge des $^8/_3$ sauren Salzes beim Eindampfen mit etwas Essigsäure gewonnen. — *Magnesiumsalze*. Das *normale Salz*, $MgV_2O_6 . 6H_2O$, entsteht beim Kochen von fein gepulverter Vanadinsäure mit einem Ueberschuſs von Magnesia alba; das *anderthalbfach saure Salz*, $2(Mg_2V_6O_{17}) . 19H_2O$, und das $^5/_3$ *vanadinsaure Magnesium*, $Mg_3V_{10}O_{28} . 28H_2O$, wurden ebenfalls dargestellt. Bei der Darstellung der sauren Salze ist man auf die Anwendung der Essigsäure beschränkt, da Mineralsäuren sofortige Zersetzung hervorrufen. Uebergieſst man das normale oder saure Baryumvanadat mit wenigen Tropfen Salpetersäure, so erhält man *Vanadinsäurehydrat*, $H_2V_2O_6$, welches eine gröſsere Löslichkeit besitzt, als die gepulverte krystallisirte Vanadinsäure. Reiner wird dieselbe aus den Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalzen gewonnen. Schwefelsäure verhält sich ähnlich; Salzsäure kann wegen ihrer reducirenden Wirkung nicht angewandt werden. *Vanadinsaures Vanadinoxyd* hat Er durch Auflösen oxydhaltiger Vanadinsäure in Kalilauge als dunkelblaues, fast schwarzes Pulver von metallischem Glanze erhalten. Man kann die Verbindung betrachten als ein Gemisch von $V_2O_5 + 3V_2O_4$, oder von $V_4O_9 + 2V_2O_4$.

Berthelot[1]) hat Seine Beobachtungen über die *Verdampfung des Schwefels*[2]) *und Quecksilbers*[3]) auch an anderer Stelle veröffentlicht.

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 571; Bull. soc. chim. [2] 45, 114. — [2]) JB. f. 1885, 382. — [3]) JB. f. 1885, 564.

T. Ihmori[1]) hat die Aufnahme von *Quecksilberdampf durch Platinmohr* nachgewiesen, und dieselbe dazu benutzt, um eine untere Grenze für den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes bei gewöhnlicher Temperatur festzustellen.

Marc. Langlois[2]) hat die physikalischen Eigenschaften des *Quecksilbers* bestimmt und dieselben im Einklang mit der Hypothese von der Einatomigkeit des Quecksilbermoleküls gefunden. Die *Verdampfungswärme* berechnet sich unter Zugrundelegung dieser Hypothese zu 80 cal., der directe Versuch gab 77 cal. Die spec. Wärme des flüssigen Quecksilbers berechnet sich zu 0,03288, der Versuch giebt 0,033 cal. Die Zusammendrückbarkeit des flüssigen Quecksilbers ergiebt sich für den Druck einer Atmosphäre zu 0,000001894, d. h. um diesen Werth vermindert sich das Volum bei Erhöhung des Drucks um eine Atmosphäre. Die Schmelzwärme des Quecksilbers ergiebt sich aus der beim Erstarren eintretenden Contraction, bezw. aus der bei dieser Umwandlung geleisteten Arbeit, zu 2,836 cal.

W. E. Ayrton und J. Perry[3]) haben die *Ausdehnung des Quecksilbers* zwischen 0° und — 39° bestimmt, und dieselbe proportional der Temperatur verlaufend gefunden. Ein kritischer Punkt wie beim Wasser ist daher beim Quecksilber in der Nähe seines Gefrierpunktes nicht vorhanden. Wenn das Quecksilber gefriert, so zieht es sich noch weiter zusammen, wie es schon von der Vega-Expedition beim Gefrieren der Quecksilberthermometer beobachtet wurde.

Dieselben[4]) haben bei der *Amalgamation von Metallen* eine beträchtliche Ausdehnung wahrgenommen. Beim Amalgamiren der einen Seite einer *Messing*stange von ca. 3/4 Zoll Dicke und 1 Fufs Länge beobachteten Sie, dafs die Stange sich stark krümmte und die amalgamirte Seite convex wurde, gerade wie wenn die eine Seite eines Papierstreifens nafs gemacht wird. Beim Hämmern der Stange, um sie wieder auszustrecken, wurde die Krümmung im Gegentheil noch stärker. Sie sind der Ansicht, dafs

---

[1]) Ann. Phys. [2] 28, 81. — [2]) Compt. rend. 103, 1009. — [3]) Phil. Mag. [5] 22, 325. — [4]) Phil. Mag. [5] 22, 327.

diese durch Amalgamation verursachte Ausdehnung eine wichtige Ursache bei der Darstellung des japanesischen *Zauberspiegels* sein kann, dessen reflectirende Oberfläche mit Quecksilberamalgam polirt wird.

Nach G. Harrison[1]) enthält das gewöhnlich verwendete *Spiegelamalgam* 83,78 Proc. Zinn und 16,60 Proc. Quecksilber, was nahezu mit der Formel Hg_2Sn_{17} übereinstimmt.

G. B. Bird[2]) hat durch Fällen einer alkoholischen *Mercuronitrat*lösung mit einer alkoholischen Kalihydratlösung, welche bis auf — 42° abgekühlt waren, einen hellgelben Niederschlag erhalten, der nach zweistündigem Stehen, nachdem unterdessen die Temperatur auf — 23° gestiegen war, sich abgesetzt hatte und ein wenig dunkler geworden war. Nach vier Stunden (Temperatur — 18°) besafs der Niederschlag eine schmutziggelbe Farbe, nach sechs Stunden (Temperatur — 10°) war die Farbe noch dunkler und mehr grün geworden, und beim Auflösen in Salpetersäure zeigte sich das Vorhandensein von Quecksilberoxydsalz. Er schliefst aus der Färbung der Niederschläge, dafs der hellgelb gefärbte Niederschlag ein *Quecksilberoxydulhydrat* sei, das sich aber leicht in wasserfreies Oxydul und Wasser, bezw. in Quecksilberoxyd, Quecksilber und Wasser zerlege.

J. Schröder[3]) hat die *specifischen Gewichte des Quecksilbersublimats in Wasser und in Alkohol* bestimmt.

Wässerige Lösung:

Gehalt in Procent	4,72	3,75	2,42	1,22
0°	1,04070	1,03050	1,02035	1,01008
10°	1,04033	1,03022	1,02018	1,00990
20°	1,03856	1,02855	1,01856	1,00835
30°	1,03566	1,02577	1,01585	1,00575

[1]) Am. Chem. J. 8, 430. — [2]) Am. Chem. J. 8, 826. — [3]) Ber. (Ausz.) 1886, 161; Ausz. aus Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1886, 18.

Alkoholische Lösung:

Gehalt in Procent	0°	10°	20°	30°
0	0,83135	0,82286	0,81435	0,80594
1,22	0,8397	0,8312	0,8228	0,8141
2,38	0,8484	0,8399	0,8314	0,8227
4,42	0,8635	0,8549	0,8463	0,8375
8,56	0,8966	0,8877	0,8789	0,8698
12,43	0,9306	0,9213	0,9119	0,9024
15,91	0,9629	0,9523	0,9425	0,9329
19,32	0,9951	0,9852	0,9753	0,9652
22,46	1,0285	1,0184	1,0083	0,9982

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu[1]) haben die *Sulfite des Quecksilbers* eingehend untersucht. Das von St. Gilles[2]) beschriebene *normale Mercurisulfit* kann im isolirten Zustande nicht existiren. Fällt man normales salpetersaures Quecksilberoxyd mit einer Lösung von normalem Natriumsulfit, so wird zunächst *Mercurioxysulfit*, $Hg(-SO_2.OHgO-)_2Hg.H_2O$, in reinem oder nahezu reinem Zustande ausgeschieden, während in der Mutterlauge sich freie Salpetersäure ansammelt, welche bald die weitere Fällung von Oxysulfit verhindert. Der weitere Zusatz von Natriumsulfit verursacht ein momentanes Aufbrausen von Schwefeldioxyd und eine Schwärzung des weifsen Niederschlags. Diese Schwärzung verschwindet jedoch bald, wenn der Niederschlag mit der Mutterlauge geschüttelt wird, und wird wieder weifs, vorausgesetzt, dafs nicht zu viel Natriumsulfit hinzugegeben wurde. Dieser weifse Niederschlag besteht aber nicht mehr aus dem Oxysulfit, sondern aus *Mercuro-Mercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg_2.4H_2O$. Ersetzt man das Mercurinitrat durch schwefelsaures Quecksilberoxyd, so erhält man das gleiche Resultat; nur wird in diesem Fall das Mercurioxysulfit nicht gefällt, weil es in der überschüssigen Schwefelsäure, die zur Lösung des Mercurisulfats nothwendig ist, gelöst bleibt. Aber die anfangs klare Lösung

[1]) Chem. Soc. J. 49, 533. — [2]) JB. f. 1852, 415.

scheidet bald Mercurosulfat ab, wie es bei einer Lösung des Mercurioxysulfits in verdünnter Schwefelsäure der Fall ist. Die Anwendung von Silbersulfit anstatt Natriumsulfit bedingt keinen Unterschied. Natriumsulfit und Quecksilberchlorid geben ebenfalls kein Quecksilberoxydsulfit, indem sich in diesem Fall *Natriumquecksilbersulfit* bildet. Mercuri-Mercurosulfit und Quecksilberchlorid geben neben Quecksilberchlorür eine Lösung, in welcher normales Quecksilbersulfit und Quecksilberchlorid, bezw. eine Doppelverbindung der beiden enthalten zu sein scheint. Es ist diese Reaction der beste Weg, um zu einer Lösung des normalen Sulfits zu gelangen. Die letztere wird jedoch durch Freiwerden von Schwefelsäure sehr bald sauer und es entsteht wieder Mercuro-Mercurisulfit. Silbersulfit und Quecksilberchlorid wirken auch auf einander ein und geben Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Es bildet sich wohl primär Quecksilbersulfit, dieses wird aber in Schwefelsäure und Quecksilberoxydulsulfit zerlegt, von dem aus dann die Zersetzung weiter fortschreitet. Gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in einem Ueberschufs wässeriger schwefliger Säure auf und giebt eine unlösliche Verbindung, welche aber nicht aus dem normalen Oxydsalz, sondern aus Oxyduloxydsalz besteht. Auch die beim Behandeln von Quecksilberoxydnatriumsulfit mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure erhaltene Verbindung besteht aus dem Oxyduloxydsalz. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs das Quecksilberoxydsulfit für sich nicht beständig ist, ausgenommen in Verbindung mit anderen Sulfiten, oder mit Quecksilberoxyd oder -chlorid.

Quecksilberoxydnatriumsulfit, $Hg(SO_3Na)_2 . H_2O$, ist ein verhältnifsmäfsig beständiges, farbloses, krystallinisches Salz, wenig löslich in Wasser (25 Thle. kalten Wassers), neutral gegen Lackmus. Bei längerem Aufbewahren wird es grau, indem es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und Schwefeldioxyd zerlegt. Mäfsig erhitzt, entwickelt es viel schweflige Säure und Wasser. Mit Wasser gekocht, verwandelt es sich in Quecksilber, Natriumsulfat und schweflige Säure. Gefälltes Quecksilberoxyd ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, beim Erwärmen entsteht graues Quecksilberoxyduloxydsulfit und Natriumsulfat. Ueberschüssige

Mercurinitratlösung löst das Natriumquecksilbersulfit und giebt dann rasch einen Niederschlag von Quecksilberoxysulfit. Mercuronitratlösung fällt dagegen Quecksilberoxyduloxydsulfit. Mercurosulfat fällt kein Oxysulfit, wahrscheinlich wegen der Löslichkeit des letzteren in Schwefelsäure; die gemischten Lösungen geben jedoch bald einen Niederschlag von Mercurosulfat. Setzt man dagegen eine stark alkalische Lösung zu einem Ueberschufs einer concentrirten Mercurisulfatlösung, so findet eine Fällung von Oxysulfit statt. Mercurosulfat verhält sich wie das Nitrat. Das *Quecksilbernatriumsulfit* kann erhalten werden durch die Einwirkung von neutralem oder saurem Natriumsulfit auf irgend ein Quecksilbersulfit, oder von Silbernatriumsulfit auf Mercurioxysulfit, oder von Natriumhydroxyd oder Chlornatrium auf irgend ein Quecksilbersulfit, überhaupt durch Einwirkung von Natriumsulfit auf Quecksilberoxyd, -chlorid, oder ein Sauerstoffsalz des Quecksilbers, sei es in der Form des Oxyduls oder Oxyds. Nur Quecksilbercyanid und -jodid verhalten sich inactiv. Was die Constitution des Natriumquecksilbersulfits anbelangt, so ist Er der Ansicht, dafs sie wegen der neutralen Reaction und der Nichtoxydirbarkeit durch Luft, durch die Formel $Hg(SO_2ONa)_2$ und nicht durch $Hg(OO_2SNa)_2$ ausgedrückt werde. Versuche, das von St. Gilles beschriebene *Diquecksilberoxyd-Natriumsulfit*, $Hg_2Na_2(SO_3)_3 . H_2O$, zu erhalten, führten zu einem negativen Resultat; es scheint daher dieses quecksilberreichere Doppelsalz nicht zu existiren. *Mercurioxysulfit*, $Hg(SO_2 . OHgO)_2Hg . H_2O$, ist ein käsiges oder körniges dichtes Salz, unlöslich in Wasser und sehr unbeständig, indem es sich schon in einigen Stunden in Mercurosulfat umwandelt. Im Vacuum über Schwefelsäure läfst es sich Tage lang zum Theil unverändert aufbewahren. Es ist explosiv und verpufft beim Erhitzen auf 73° oder beim Berühren mit einem heifsen Körper, oder auf dem Ambos. Gegenwart von Wasser begünstigt die Zersetzung; beim Kochen mit Wasser bilden sich Mercurosulfat, Mercurioxysulfat, Schwefelsäure und Quecksilber. Löst man es in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure und kocht, so entsteht nur Quecksilber und Schwefelsäure. Kalihydrat verwandelt es in unlösliches Quecksilberoxyd und Mercuri-

kaliumsulfit, das gelöst bleibt. Salzsäure im Ueberschufs führt es in Quecksilberchlorid und schweflige Säure über. Allmählicher Zusatz von Salzsäure verursacht die Umwandlung eines Theiles in Mercuri-Mercurosulfit durch die aus einem anderen Theil in Freiheit gesetzte schweflige Säure. Genügend verdünnte Salpetersäure oder auch Schwefelsäure löst es kaum, aber beschleunigt seine Umwandlung in Mercurosulfat. Etwas concentrirtere Säuren lösen es ohne Freiwerden von Schwefeldioxyd, und wenn sofort Salzsäure hinzugesetzt wird, so werden Quecksilberchlorid und Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge gebildet. Läfst man jedoch die Lösung einige Minuten stehen, so scheidet sich Mercurosulfat aus. Schweflige Säure im Ueberschufs auf einmal zugesetzt, löst es ohne Bildung von Sulfat oder Schwefelsäure. Setzt man jedoch die schweflige Säure allmählich hinzu, so wird zuerst Quecksilberoxyduloxydsulfit, dann *Mercurihypomercurosulfit*, $Hg(SO_3)_2Hg_3 . H_2O$ (S. 476), und zuletzt metallisches Quecksilber gebildet. Natriumsulfit löst es als Quecksilbernatriumsulfit. Bei allmählichem Zusatz bemerkt man auch das Auftreten von schwarzem, flockigem Mercurihypomercurosulfit, welches in metallisches Quecksilber und Natriumquecksilbersulfit zurückverwandelt wird. Silbernatriumsulfit löst das Quecksilberoxysulfit, indem alles Silber als Sulfit gefällt wird. Natriumchlorid bildet Quecksilberoxyd neben Natriumquecksilbersulfit und Natriumquecksilberchlorid, welche in Lösung bleiben. Jodkalium verwandelt es in einen rothen Körper, welcher aus einem Gemenge von Quecksilberjodid, -oxyd und -sulfid besteht. Quecksilberchlorid wirkt langsam unter Bildung von Quecksilberchlorür und Quecksilbersulfat ein. Quecksilberjodid, -oxyd, -nitrat und -sulfat und ebenso Quecksilberoxydulnitrat und -sulfat sind ohne Wirkung. *Quecksilberoxysulfit* wird gebildet durch die Reactionen zwischen Natriumsulfit oder Quecksilbernatriumsulfit und Mercurinitrat oder, wenn die Lösung stark alkalisch gemacht wird, auch mit Mercurisulfat und zwischen Silbersulfit und der Lösung von Mercurinitrat. — Nach Wicke[1]) soll sich bei der Behandlung von Quecksilberchlorid

---

[1]) JB. f. 1855, 415.

mit saurem Natriumsulfit ein *saures Quecksilbersulfit* (*Mercuriwasserstoffsulfit*) bilden. Dies ist nicht richtig. Gepulvertes Quecksilberchlorid löst sich in saurem Natriumsulfit auf, und die Lösung setzt bald einen reichlichen krystallinischen Niederschlag ab; dieser besteht aber aus Natriumquecksilbersulfit und nicht aus der von Wicke angenommenen Verbindung. — Die Einwirkung von *schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd* ist früher von Rammelsberg[1]), St. Gilles[2]) und Vogel[3]) untersucht worden. Alle drei erhielten hierbei einen weifsen Körper neben einer Lösung einer anderen Quecksilberverbindung. Rammelsberg hielt den weifsen Körper für ein Anhydrosulfit des Quecksilberoxyduls von wechselnder Zusammensetzung. St. Gilles constatirte, dafs die Lösung einen Niederschlag aus einem Gemenge von Mercurisulfit und Mercurosulfat bestehend gab, und dafs, ehe der Niederschlag sich gebildet hatte, die Lösung weder ein Mercurosalz noch ein Sulfat enthielt. Nach Vogel besteht der Niederschlag aus Mercurosulfat. Alle diese Angaben entsprechen jedoch nicht dem wahren Sachverhalt. Wenn die schweflige Säure nicht viel Schwefelsäure enthält und das Quecksilberoxyd frisch gefällt und in Wasser suspendirt in kleiner Menge mit der schwefligen Säure zusammengebracht wird, erhält man eine klare Lösung. Statt Quecksilberoxyd kann auch das Quecksilberoxysulfit, oder das Mercuri-Mercurosulfit oder Mercuri-Hypomercurosulfid angewandt werden, in beiden letzten Fällen hinterbleibt nur metallisches Quecksilber. Eine solche Lösung verhält sich wie eine von schwefligsaurem Quecksilberoxyd in schwefliger Säure. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dafs sie saures Mercurisulfit enthält. Diese Lösung ist jedoch sehr unbeständig, und wird durch Wasser entweder in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt, oder diese Zersetzung findet nur theilweise statt, wobei sich Mercuri-Mercurosulfit bildet. Beim Stehen scheidet sie allmählich, beim Erhitzen sofort alles Quecksilber metallisch ab, während die äquivalente Menge Schwefelsäure in Lösung bleibt: $Hg(SO_3H)_2 + H_2O = Hg + HOSO_3H + HSO_3H$. Die theilweise Zer-

---

[1]) Ann. Phys. [1] 67, 405. — [2]) JB. f. 1852, 415. — [3]) Gmelin, Handb. III, 760.

setzung unter Bildung von Mercuri-Mercurosulfit wird entweder durch Schwefelsäure oder Salpetersäure oder durch Zusatz von mehr Quecksilberoxyd oder einer Lösung eines Quecksilbersalzes, am besten Mercurinitrat oder -sulfat, veranlafst. Es ist bekannt, dafs *schweflige Säure auf Quecksilberchlorid* einwirkt, indem es Quecksilberchlorür, Salzsäure und Schwefelsäure bildet. Diese Reaction tritt nicht in der Kälte ein, trotzdem sind die beiden Substanzen nicht indifferent gegen einander. Quecksilberchlorid löst sich viel leichter in schwefliger Säure als in Wasser und krystallisirt beim Stehen an der Luft, wenn die schweflige Säure entweicht, wieder heraus. Diese gröfsere Löslichkeit verliert es, je mehr Schwefelsäure zugegen ist; ein Zusatz von verdünnter Schwefelsäure kann daher die sofortige Abscheidung von Quecksilberchlorid bewirken. Schweflige Säure, welche mit Quecksilberchlorid gesättigt ist, löst auch viel mehr Quecksilberoxyd auf, als ohne dieses, und ohne unmittelbar einen Niederschlag zu geben. Beim Stehen oder auf hinreichenden Zusatz von Quecksilberoxyd beginnt jedoch die Fällung von Quecksilberchlorür. — Die von Vogel beobachtete Umwandlung des Quecksilberchlorürs durch schweflige Säure in graues *Quecksilbersubchlorür* konnten Sie nicht bestätigen. Es findet zwar eine Graufärbung des Calomels statt, wenn er mit schwefliger Säure in Berührung hingestellt wird, aber diese Reaction ist nur eine sehr schwache, denn in der Lösung lassen sich nur Spuren von Salzsäure nachweisen. — *Mercuro-Mercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg_2 . 4H_2O$, wird in verschiedenen Zuständen erhalten. Aus Quecksilberoxyd und wässeriger schwefliger Säure dargestellt, bildet es glänzende krystallinische Partikelchen, die wie Papierbogen zusammengefaltet auftreten. Aus einem Teig von Quecksilberoxyd und gasförmigem Schwefeldioxyd erhalten, zeigt es keine sichtbare krystallinische Structur, sondern bildet eine glänzend weifse stärkeähnliche Masse. Aus irgend einem Quecksilbersulfit mit Quecksilbernitrat oder -sulfat gewonnen, ist es ein voluminöser, anscheinend amorpher Niederschlag von hellgelblicher Farbe. Es verwittert im Exsiccator, ist unlöslich in Wasser und im trockenen Zustande so beständig, dafs es lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden kann. Im

verschlossenen Gefäfs dunkelt es etwas, nimmt aber an der Luft seine weifse Farbe wieder an. Auf 80° erhitzt, entwickelt es Schwefeldioxyd, Quecksilber und Wasser, wird zuerst schwarz und dann grauweifs. Mit Wasser erhitzt, verwandelt es sich stürmisch in metallisches Quecksilber und Schwefelsäure, $Hg_3(SO_3)_2 + 2H_2O = 3Hg + 2SO_4H_2$. Kalihydrat giebt unlösliches Quecksilberoxyd und Kalium-Quecksilbersulfit. Salzsäure zersetzt es sofort in schweflige Säure und die beiden Quecksilberchloride. Salpetersäure und Schwefelsäure sind im verdünnten Zustande ohne Einwirkung. Schweflige Säure schwärzt und zersetzt es unter vorübergehender Abscheidung von *Mercurihypomercurosulfit*. Natriumsulfit wirkt ähnlich, nur noch rascher als die freie Säure. Chlornatrium bringt ebenfalls schwarzes Hypomercurosulfit hervor, das bei längerer Digestion verschwindet, indem zuletzt Natriumquecksilbersulfit und Quecksilberchlorür entsteht. Natriumquecksilberchlorid wirkt ähnlich wie Kochsalzlösung. Quecksilberchlorid bildet Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Jodkalium bildet einen braungelben Niederschlag von Quecksilberjodid und lösliches Kaliumquecksilbersulfit. *Hypomercuromercurisulfit*, $Hg(SO_2O)_2Hg_3 . H_2O$. Sauerstoffhaltige Mercurosalze werden durch schweflige Säure oder lösliche Sulfite geschwärzt, indem sie in das obige Salz verwandelt werden. Es ist ein grauschwarzer, voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Es ist sehr unbeständig in Wasser, kann aber trocken einige Zeit ohne Aenderung aufbewahrt werden. Sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen, entwickelt es langsam schweflige Säure und hinterläfst Quecksilber und Mercurosulfat. Rascher findet diese Zersetzung beim Erhitzen auf 80° statt. Mit Wasser erhitzt, wird es stürmisch in Quecksilber und Schwefelsäure zersetzt. Kalihydrat zersetzt es in Kaliumquecksilbersulfit, Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber; Salzsäure entwickelt daraus schweflige Säure und bildet Quecksilber nebst den beiden Quecksilberchloriden. Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung; schweflige Säure giebt eine Lösung von Quecksilberhydrosulfit unter Abscheidung von Quecksilber. Natriumsulfit liefert neben Quecksilber Natriumquecksilbersulfit. Mit

Natriumsilbersulfit wird der schwarzgraue Niederschlag noch schwärzer, indem sich wahrscheinlich ein *Quecksilber-Silbersulfit* bildet. Chlornatrium giebt Quecksilberchlorür, Quecksilber und Natriumquecksilbersulfit. Kaliumjodid bildet Quecksilberjodür und Kaliumsulfit. Quecksilberchlorid erzeugt Quecksilberchlorür und Schwefelsäure. Mercurinitrat verwandelt es rasch in Mercuri-Mercurosulfit, indem es selber in Mercuronitrat übergeht. Mercurisulfat verhält sich ähnlich. Bezüglich der allgemeinen *Constitution der Quecksilbersulfite* lassen sich folgende Sätze aufstellen: Das basische Radical ist darin mit dem sauren Radical auf zweierlei Weise gebunden, zur Hälfte durch Sauerstoff, wie in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen, zur Hälfte mit Schwefel, wie in den Halogensalzen. Das Quecksilberoxydradical Hg ist direct mit dem Schwefel des Sulfuryls verbunden und bewahrt die Verbindung mit einer Energie, welche verglichen werden kann mit der, welche es in seinem Cyanid oder Jodid ausübt. Das Quecksilberoxydulradical Hg_2 geht dagegen eine Nichtsauerstoffverbindung nie ein, und wenn es mit einem Sulfit in Reaction treten soll, so spaltet es sich in Hg, welches mit dem Sulfuryl sich verbindet, und Quecksilber, das entweder frei wird oder sich in Hypomercurosulfit verwandelt. Auf die weiteren theoretischen Folgerungen, die Sie aus dieser umfangreichen Untersuchung hinsichtlich des Vorganges bei der Reduction durch schweflige Säure, bei der Oxydation und *Hydrolyse* (Zersetzung durch Wasser) der Sulfite ziehen, und welchen Sie als einen Beweis von der den Chloriden, Jodiden und Cyaniden vergleichbaren Constitution der Sulfite betrachten, kann hier nur verwiesen werden. Erwähnt mag noch werden, dafs Sie auch die früher beschriebenen *Sulfoxyde des Selens und Tellurs*[1]) als Sulfite betrachten, in welchen Se bezw. Te zur Hälfte mit dem Schwefel, zur anderen Hälfte mit dem Sauerstoff der Sulfurylgruppe in Verbindung steht, wie es die folgende Formel $O_2S-O-Te=Te-O-SO_2$ andeutet. Die analoge Constitution der Selenite mit den Sulfiten steht für Sie

[1]) JB. f. 1884, 349; f. 1883, 299.

aufser allem Zweifel, wenn auch der aus Silberselenit und Jodäthyl erhaltene *Selenigsäure-Aethyläther* die beiden Aethylgruppen an Sauerstoff gebunden hält. Wenn man berücksichtigt, dafs die der Aethylsulfonsäure entsprechende Selenverbindung durch Oxydation nicht erhalten werden kann, so scheint es erlaubt zu sein, auch bei dem Austausch der Silberatome durch Alkylradicale eine Aenderung in der Zusammensetzung der selenigen Säure anzunehmen. Sie heben noch die *Analogien zwischen der Ameisensäure und der schwefligen Säure* und ihrer Verbindungen hervor und geben zum Schlufs eine Interpretation der von Carius[1]) bei der Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf Calciumsulfit* beobachteten Bildung von Thionylchlorid, welche, wie Divers schon früher[2]) auseinandergesetzt, für die Annahme von zwei Hydroxylgruppen in der schwefligen Säure nicht beweisend ist.

C. Hensgen[3]) hat wie schon früher Hirzel[4]) die *Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Ammoniumdichromat* untersucht. Trägt man mit Wasser angerührtes gelbes Quecksilberoxyd in kleinen Dosen in eine concentrirte Lösung von Ammoniumdichromat ein, so löst es sich in grofser Menge, und die gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten goldglänzende Nadeln oder Blättchen ab, welche die Zusammensetzung $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 . 3(NH_4)_2Cr_2O_7$ besitzen. Beim raschen Erhitzen findet Verpuffung statt; langsam erhitzt verwandeln sie sich zwischen 170 bis 200° in eine schwarze graphitartige Masse, die bei erhöhter Temperatur sich plötzlich unter Zurücklassung von Chromoxyd zersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Salzsäure, schwer in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entwickeln sie $^3/_4$ ihres Stickstoffs als Ammoniak; beim Kochen mit Ammoniak erhält man ein canariengelbes Pulver, welches kein Ammoniak mehr mit Kalilauge entwickelt, und aus der Verbindung $(NHg_2OH_2)_2CrO_4$ besteht. Die Einwirkung des Kalihydrats und des Ammoniaks vollzieht sich daher nach den Gleichungen: $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 . 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 14KOH$

---

1) Ann. Chem. 106, 330; vergl. JB. f. 1885, 360, Anm. 3. — 2) JB. f. 1885, 360. — 3) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 187. — 4) JB. f. 1852, 421.

$= (NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7K_2CrO_4 + 6NH_3 + 10H_2O$ und $(NHg_2OH_2)_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2Cr_2O_7 + 8NH_4OH = (NHg_2OH_2)_2CrO_4 + 7(NH_4)_2CrO_4 + 4H_2O$. — Digerirt man *Quecksilberchromat* mit einer concentrirten und heifsen Lösung von *Ammoniumchromat*, so erhält man eine braune Lösung, die, in überschüssiges kaltes Wasser gegossen, einen sehr feinen schwefelgelben Niederschlag absetzt, der die gleiche Zusammensetzung, wie der durch Einwirkung von Kalilauge oder Ammoniak auf die obige Verbindung erhaltene Körper besitzt. Beim Erkalten der mit Quecksilberchromat heifs gesättigten, stark ammoniakalischen Lösung von Ammoniumchromat setzen sich gelbbraune Krystallkrusten ab, welche eine *Verbindung des Oxydimercuriammoniumchromats mit neutralem Ammoniumchromat* zu sein scheinen, sich jedoch nicht von der Mutterlauge trennen lassen, weil sie sich mit Wasser sofort unter Abscheidung der gelben Verbindung zersetzen.

J. D. van der Plaats[1]) hat die Versuche von Dumas[2]) über den *Sauerstoffgehalt des Silbers* wiederholt, konnte aber zu keinem bestätigenden Resultat gelangen. Das Silber wurde durch Reduction mittelst Ammoniumsulfit dargestellt, danach in einem nicht glasirten Tiegel in einem Sauerstoffgebläse bis zum Kochen erhitzt, und dann auf einmal in ein hohes cylindrisches, mit Wasser gefülltes Gefäfs, auf dessen Boden ein Silbertiegel sich befand, gegossen. Eine genau abgewogene Menge dieses Silbers wurde dann nach einander im Luft-, im Wasserstoff- und Kohlenoxydstrome erhitzt, ohne eine $^1/_{10}$ mg übersteigende Gewichtsdifferenz wahrzunehmen. Beim Erhitzen im Vacuum auf 600° wurde eine kleine Menge Gas entwickelt, welches aber eher aus Luft als aus Sauerstoff bestand. Das Gewicht des Silbers hatte sich dabei nicht geändert, auch wenn das Erhitzen drei Stunden im Vacuum vorgenommen wurde.

G. S. Johnson[3]) erhielt beim Aufbewahren von Silberoxyd, welches über Wasser unter ungenügendem Verschlufs einige Monate

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 212; Ann. chim. phys. Beibl. 10, 574; Ausz. aus Maandblad voor Natuurwetensch. 13, 25. — [2]) JB. f. 1878, 304. — [3]) Chem. News 54, 75.

gestanden hatte, gelbe prismatische Krystalle, welche unter der Rothglühhitze schmolzen und dann in Kohlensäure und Silber sich zersetzten. Sie schienen aus Silbercarbonat zu bestehen. Da jedoch keine Angaben über die Schmelzbarkeit des *kohlensauren Silbers* vorliegen, so stellte Er reines Silbercarbonat durch Fällen von Silbernitrat mit Natriumcarbonat her, und constatirte an dem amorphen, weifsen, beim Auswaschen gelblich werdenden Carbonat dasselbe Verhalten. Es schmolz noch vor der Rothglühhitze, ohne Gas zu verlieren, zersetzte sich dann aber stürmisch unter Entwickelung von Kohlensäure. Zur Darstellung des *krystallisirten Carbonats* leitete Er in Wasser, welches das obige Carbonat suspendirt enthielt, Kohlensäure bis zur Sättigung ein. 1 Liter dieser Lösung enthielt bei 15° 0,846 g Ag_2CO_3. Beim Stehen dieser Lösung an der Luft schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch war.

A. Ditte[1]) hat Seine[2]) Untersuchungen über die *Verbindungen der Alkalinitrate mit Silbernitrat* ausführlicher veröffentlicht.

H. N. Draper[3]) hat die Einwirkung des *Ammoniaks auf Silbernitrat* genauer untersucht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. Der erste Zusatz von Ammoniak zu einer neutralen Silbernitratlösung ruft eine Fällung von Silberoxyd hervor. Wenn die Menge des zugesetzten Ammoniaks gerade genügt, um Ammoniumnitrat zu bilden, so findet die Reaction $2\,AgNO_3 + 2\,NH_4OH = 2\,NH_4NO_3 + Ag_2O + H_2O$ statt, aber späterhin löst sich der gröfsere Theil des Silberoxyds in dem gebildeten Ammoniumnitrat und ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlafst die Bildung von *Silberammoniumnitrat*, $AgNO_3 . 2\,NH_3$, ein Resultat, das man auch mit einer Lösung von Silberoxyd in einer Mischung von Ammoniumnitrat und Ammoniak erhält. Diese Verbindung wird beim langsamen Verdunsten in luftbeständigen rhombischen Krystallen erhalten, welche leicht löslich in Wasser sind. Beim Erhitzen schmelzen sie und hinterlassen metallisches Silber. Dieses Ni-

---

1) Ann. chim. phys. [6] 8, 418. — 2) JB. f. 1885, 566. — 3) Pharm. J. Trans. [3] 17, 487.

trat ist in der ammoniakalischen Silberlösung enthalten; es ist völlig gefahrlos und ganz verschieden von dem aus Silberoxyd und Ammoniak oder auf Zusatz von Kalihydrat zu einer ammoniakalischen Silberlösung entstehenden Knallsilber.

F. Raschig[1]) hat das Berthollet'sche *Knallsilber* näher untersucht. Zur Darstellung löst man Silberoxyd in concentrirtem Ammoniak und gewinnt daraus das Knallsilber entweder durch Stehenlassen an der Luft, oder durch Erwärmen auf dem Wasserbade, oder durch Fällen mit Alkohol. Die Analyse geschieht durch Behandeln des Knallsilbers mit Säuren, wobei Silbersalz und Ammonsalz entstehen. Am besten eignet sich dazu Schwefelsäure, welche namentlich auch das als Verunreinigung enthaltene metallische Silber, das ungelöst zurückbleibt, bestimmen läfst. Die Analysen führen in den meisten Fällen auf die Zusammensetzung Ag_3N, nur in zwei Fällen entsprach das Knallsilber der Formel $NHAg_2$. Das häufig beigemengte metallische Silber wird secundär durch Zerfall des Knallsilbers in Stickstoff und Silber gebildet. Von seinen Eigenschaften steht die grofse Explosivität oben an. Die Explosion trat schon ein, als einige Tropfen Wasser direct auf das angefeuchtete Knallsilber fielen. Hat sich auf der Oberfläche eine compacte Kruste gebildet, so explodirt dasselbe sofort, wenn beim Abgiefsen die Kruste zerbricht. Ammoniak löst das Knallsilber langsam auf; in Cyankalium ist es fast augenblicklich ohne Gasentwickelung löslich: $Ag_3N + 3KCN + 3H_2O = 3AgCN + 3KOH + NH_3$.

Spencer B. Newbury[2]) hat das sogenannte *Silbersubchlorid*[3]) nach den verschiedenen Methoden von Cavillier[4]), Wetzlar[5]) und Wöhler[6]) darzustellen versucht, ohne jedoch etwas Anderes zu erhalten, als ein Gemenge von metallischem Silber und *Silberchlorid*. Leitet man einen Strom Chlorgas durch eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so erhält man zunächst einen grauen Niederschlag von fein vertheiltem Silber,

---

1) Ann. Chem. 233, 93. — 2) Am. Chem. J. 8, 196; Chem. News 54, 57. — 3) Vergl. Bibra, JB. f. 1875, 229. — 4) Journ. Pharm. 1830, 552. — 5) Schweigg. Journ. 52, 466. — 6) Ann. Chem. Pharm. 30, 3.

welches vollkommen in Salpetersäure löslich ist. Leitet man das Chlor bis nahe zur Sättigung ein, so werden Gemische von Silber und Chlorsilber in wechselnden Verhältnissen erhalten. Wird fein vertheiltes *Silber* mit *Kupferchlorid*lösung behandelt, so wird Kupferchlorür gebildet; löst man es aber in überschüssigem Kupferchlorid, so bleibt weifses Chlorsilber zurück. Wird Silbernitrat mit Zinnchlorürlösung versetzt, so wird zunächst ein weifser Niederschlag von Chlorsilber gebildet, der beim Umrühren sich schwärzt, indem das durch die Umsetzung gebildete Stannonitrat das Chlorsilber zu metallischem Silber reducirt. Auch zahlreiche Versuche, das *citronensaure Silberoxydul* und daraus durch Salzsäure das Silberchlorür zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Nach Seinen Versuchen wird beim Erhitzen des Silbercitrats im Wasserstoffstrome kein Oxydulsalz, sondern Kohlensäure und metallisches Silber gebildet, das sich dem unverändert gebliebenen Salze beimengt.

Th. Rosenbladt[1]) hat die *Löslichkeit einiger Goldchloriddoppelsalze* bestimmt.

100 Thle. Lösung enthalten wasserfreie Doppelsalze

	bei 10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$NaAuCl_4$ . . .	58,2	60,2	64,0	69,4	77,5	90,0	—	—	—	—
$LiAuCl_4$ . . .	53,1	57,7	62,5	67,3	72,0	76,4	81,0	85,7	—	—
$KAuCl_4$ . . .	27,7	38,2	48,7	59,2	70,0	80,2	—	—	—	—
$RbAuCl_4$ . . .	4,6	9,0	13,4	17,7	22,2	26,6	31,0	35,3	39,7	44,2
$CsAuCl_4$ . . .	0,5	0,8	1,7	3,2	5,4	8,2	12,0	16,3	21,7	27,5

L. Lindet[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über die *Verbindungen des Goldchlorids mit Schwefel- und Selentetrachlorid*, sowie über neue *Lösungsmittel des Goldchlorids* ausführlicher veröffentlicht.

G. Krüfs[4]) hat die *Oxyde des Goldes* näher untersucht. Danach existiren nur drei: das *Goldoxydul*, Au_2O, das *Goldoxyduloxyd*, Au_2O_2 oder AuO, und das *Goldoxyd*, Au_2O_3, während die Existenz eines purpurnen Goldoxyds[5]) von unbekannter Zu-

---

[1]) Ber. 1886, 2535. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 145, 149. — [3]) JB. f. 1885, 569. — [4]) Ber. 1886, 2541; Ann. Chem. 237, 274 bis 307. — [5]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1068.



sammensetzung, eines Goldhyperoxyds, AuO_2 [1]), und einer Goldsäure, Au_2O_5 [2]), nicht bestätigt werden konnte. Das *Aurooxyd* (*Goldoxydul*) wird nach den bisherigen Methoden zur Darstellung nicht rein erhalten. Es ist entweder gold- oder, nach der Figuier'schen Methode [3]) dargestellt, quecksilberhaltig (vergl. die folgende Abhandlung). Rein erhält man das Aurooxyd durch Reduction der Golddoppelbromide mit schwefliger Säure in eiskalter Lösung. Fährt man mit dem Zusatze der schwefligen Säure so lange fort, bis die letzte Spur der intensiv rothen Farbe der Goldbromidlösung verschwunden ist, so hat man gerade zwei Drittel der zur vollständigen Reduction zu Metall erforderlichen Menge von Schwefeldioxyd verbraucht. Man erhält derart farblose, in Wasser lösliche Verbindungen des Goldbromürs, die sich in der eiskalten Lösung unzersetzt erhalten und auf Zusatz von Kalihydrat reichliche Mengen von Goldoxydulhydrat ausscheiden. Es ist in feuchtem Zustande dunkelviolett, wird jedoch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd grauviolett. Frisch gefällt geht es in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung, welche bräunlich fluorescirt und ein charakteristisches *Absorptionsspectrum* mit einem Streifen um $\lambda = 587{,}0$ besitzt. Durch Kochen wird es aus dieser Lösung gefällt. Von Alkalien wird es nur in geringer Menge gelöst, Chlor- und Bromwasserstoffsäure verwandeln es in metallisches Gold und die entsprechenden Auriverbindungen. Gegen andere Säuren und Lösungsmittel verhält es sich passiv. Gegen 200° verliert es sein Hydratwasser, während der Sauerstoff erst bei höherer Temperatur entweicht. Bei 250° bleibt reines Gold zurück. — *Auroaurioxyd* (Goldmonoxyd), AuO oder Au_2O_2, erhielt Er durch sehr langsam und allmählich gesteigertes Erhitzen von reinem Goldhydroxyd auf 160° bis zum Eintreten der Gewichtsconstanz, als feines Pulver von dunkelockergelber Farbe mit einem Stich ins Violette. Es ist sehr hygroskopisch und kann nur über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden. Zur Darstellung von reinem *Aurioxyd* (Goldoxyd), Au_2O_3, zersetzt man

---

1) Prat, JB. f. 1870, 379. — 2) Figuier, Berzeliu's JB. 25, 199. — 3) Daselbst 25, 189.

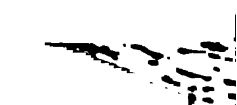
1 Thl. Auroaurichlorid mit 50 Thln. Wasser, erhitzt die erhaltene Aurichloridlösung zum Sieden und trägt unter Umrühren feingepulverte Magnesia alba ein, bis die rothe Farbe des Aurichlorids verschwunden ist. Das gefällte Goldtrihydroxyd wird abfiltrirt, in 20 Thln. Wasser aufgeschlämmt, unter Umrühren mit 10 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei löst sich mit der Magnesia schon ein grofser Theil des Goldoxyds, der Rückstand wird nochmals mit den gleichen Mengen Wasser und Salpetersäure angerührt und sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auf diese Weise ging zwar weit über die Hälfte des Oxyds in Lösung, der Rückstand war jedoch absolut frei von Magnesia und konnte durch längeres Auswaschen mit heifsem Wasser vollständig von Salpetersäure befreit werden. Das reine *Aurihydroxyd*, $Au(OH)_3$, ist von ockerbrauner Farbe und in Folge seines äufserst feinpulverigen Zustandes ziemlich leicht in Salpetersäure löslich. Nach wochenlangem Liegen über Phosphorpentoxyd geht es in das Monohydrat *Aurylhydroxyd*, $AuOOH$, über, während durch vorsichtiges Erhitzen Auroaurioxyd (Goldmonoxyd) erhalten werden kann. Bei ca. 250° hinterbleibt metallisches Gold.

In einem Nachtrage zu dieser Abhandlung berichtete Derselbe [1]), dafs auch Raschig [2]) in dem mittelst Mercuronitrat dargestellten *Goldoxydul*, Au_2O, einige Procente Quecksilberverbindungen gefunden habe, wodurch auch die von Diesem aufgestellte Formel $Au_2O.2H_2O$ für das Goldoxydul hinfällig wird; dafs ferner Raschig sich überzeugt habe, dafs die von Figuier beobachtete Reduction von Auratlösungen lediglich durch die in der angewandten Natron- oder Kalilauge enthaltenen organischen Bestandtheile veranlafst worden sei.

F. Raschig [3]) hat die *Verbindungen des Stickstoffs mit Gold* näher untersucht. Man kennt bis jetzt drei verschiedene Oxyde des Goldes: Goldoxydul, Au_2O, Goldmonoxyd, AuO, und Goldtrioxyd, Au_2O_3 (S. 483 f.). Alle drei liefern mit Ammoniak explosive

---

[1]) Ann. Chem. 237, 304. — [2]) Siehe die folgende Mittheilung. — [3]) Ann. Chem. 235, 341 bis 368.



Verbindungen. Von diesen ist die des Goldoxyds seit langer Zeit als *Knallgold* bekannt; die des Oxyduls ist dargestellt, aber nicht untersucht, die des Monoxyds war bisher unbekannt. *Goldoxydul*, $Au_2O.2H_2O$ (s. S. 484), erhält man am besten, wenn man nach Figuier[1]) eine von überschüssiger Salzsäure freie Goldchloridlösung mit einer Auflösung von Mercuronitrat in ganz verdünnter Salpetersäure versetzt. Es entsteht sofort ein tiefblauer, fast schwarzer Niederschlag, der frei von Quecksilberchlorür ist, wenn man dafür sorgt, dafs die Flüssigkeit noch Gold gelöst enthält, also gelb gefärbt ist[2]). Wird in Wasser vertheiltes Goldoxydul mit concentrirtem Ammoniak versetzt, so nimmt der blauschwarze Niederschlag sogleich eine tiefschwarze Farbe an und nach ein bis zwei Tagen hat er das Maximum an Ammoniak aufgenommen. Es ist ein *Sesquiauroamin*, $Au_3N.NH_3$, nach der Gleichung: $3Au_2O + 4NH_3 = 2(NAu_3.NH_3) + 3H_2O$ entstanden. Kocht man dasselbe eine Viertelstunde lang mit Wasser, so ballt es sich zu gröfseren Flocken zusammen und zeigt jetzt die Zusammensetzung Au_3N. Das so entstehende *Triauroamin* ist merkwürdigerweise beständig gegen Säuren. Wenn man Sesquiauroamin mit Essigsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in verdünnter Lösung längere Zeit kräftig kocht, so geht die Ammoniakabspaltung übrigens nicht merklich weiter, als beim Erhitzen mit reinem Wasser. Das Sesquiauroamin ist kein gefährlicher Körper und konnte auch im trockenen Zustande durch Reiben nicht zur Explosion gebracht werden. Es läfst sich daher auch die absolute Zusammensetzung desselben ermitteln. Dieselbe ergab $Au_3N.NH_3.4H_2O$. Das durch Kochen daraus bereitete *Triauroamin* entsprach der Formel $Au_3N.5H_2O$; die Veränderung des Sesquiauroamins beim Kochen würde danach in dem Ersatze von $1NH_3$ durch $1H_2O$ bestehen. — Die Verbindung des einwerthigen Goldes mit Stickstoff ist analog der mit Jodstickstoff. Beide verlieren beim Behandeln mit Wasser 1 Mol. Ammoniak. Die gleiche Analogie zeigt auch das Gold in seiner Verbindung

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] 11, 336; Berzelius' JB. 25, 189. — [2]) Vergl. Krüfs, diesen Bericht S. 483.

mit *Methylamin.* Läfst man Goldoxydul mit einer wässerigen Methylaminlösung einige Tage in Berührung, so entsteht, während sich ein Theil des Goldoxyduls unter Gelbfärbung auflöst, eine schwarze, wenig explosive Verbindung, CH_3NAu_2. Dieses *Diauromethylamin* ist gerade wie das Dijodmethylamin, CH_3NJ_2, nicht im Stande, sich mit einem Molekül Methylamin zu vereinigen. Auffallend ist hierbei, dafs, wenn man das Diauromethylamin $^1/_4$ Stunde lang kocht, es genau die Hälfte seines Stickstoffs verliert und in eine Verbindung übergeht, die auf 1 N 4 Au enthält. Dimethylamin wird in der Kälte von Goldoxydul nur in ganz unbedeutender Menge aufgenommen; beim Erwärmen tritt Reduction zu metallischem Gold ein. — Das *Goldmonoxyd*, AuO, wurde nach dem Verfahren von Schottländer[1]) dargestellt. Läfst man es einige Tage mit Ammoniak stehen, so ist es in eine explosive *Verbindung* Au_3N_2 ($3\,AuO + 2\,NH_3 = Au_3N_2 + 3\,H_2O$) übergegangen, welche zwar dasselbe Verhältnifs zwischen Gold und Stickstoff wie das Sesquiauroamin besitzt, von demselben aber sich durch seine Eigenschaften deutlich unterscheidet; vor allem explodirt es mit grofser Heftigkeit und hellem Knall, sobald es im trockenen Zustande gerieben oder gar mit einem heifsen Körper berührt wird. Beim Kochen mit Wasser verliert es auch die Hälfte des Stickstoffs und ballt sich zu schwarzen Flocken zusammen, woraus die verschiedenen Functionen der beiden Stickstoffatome hervorgehen. Auch mit *Methylamin* verbindet sich Goldmonoxyd zu einem schwarzen Körper, CH_3NAu_2O(?), der ebenfalls beim Kochen mit Wasser die Hälfte des Stickstoffs als Methylamin abgiebt. — Das Product des Ammoniaks auf *Goldoxyd* und das ihm entsprechende Goldtrichlorid ist das seit Jahrhunderten bekannte *Knallgold.* Wenn man zu einer *Goldchlorid*lösung einen Ueberschufs von Ammoniak fügt, so fällt sofort ein citrongelber erdiger Niederschlag, der schwer auszuwaschen ist und dann immer noch viel Chlor enthält. Eine etwas chlorärmere Verbindung wird erhalten, wenn man in starke Ammonflüssigkeit unter fortwährendem Umrühren Goldchlorid-

[1]) JB. f. 1883, 429.

lösung eintropfen läfst, und noch geringer fällt der Chlorgehalt aus, wenn man diese ammoniakalische Flüssigkeit mit dem Niederschlage etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden erhält und den Körper noch einen Tag hindurch mit frischem Ammoniak stehen läfst. Fällt man Goldchlorid mit einer unzureichenden Menge Ammoniak, so erhält man ein Product, in welchem nach dem Auswaschen Au, N und Cl in nahezu gleichem Verhältnifs enthalten sind, und welches man daher am wahrscheinlichsten durch die Formel Au(NH)Cl ausdrücken kann. Dieses *Auriimidchlorid* scheint in der That in dem aus Chlorgold dargestellten Knallgold enthalten zu sein; wenn man von den Analysen des letzteren die aus dem Chlorgehalte sich ergebende Menge AuNHCl abzieht, so bleiben Gold und Stickstoff im Atomverhältnisse 1:2 übrig, demzufolge *Auridiamin*, AuN_2H_3, das auch aus Goldoxyd und Ammoniak erhalten wird. Die Menge des Goldoxyds, welche mit dem Ammoniak in Reaction tritt, hängt von dem Grade der Vertheilung, somit von der Darstellung des ersteren ab. Goldoxyd, durch Auflösen in Salpetersäure oder Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt, ist zu compact, um viel Ammoniak aufzunehmen; dagegen erhält man Producte von normaler Zusammensetzung, wenn man Goldchloridlösung mit Baryt oder Magnesia fällt und aus den niedergeschlagenen und durch Decantiren gewaschenen Auraten die Basis durch verdünnte Salpetersäure entfernt, sowie das durch Decantiren gewaschene Oxyd mit starkem Ammoniak einige Tage stehen läfst. Die Eigenschaften der aus dem Goldchlorid als auch aus dem Goldoxyd dargestellten Verbindungen stimmen in ihren wesentlichen Eigenschaften überein, nur in der Farbe zeigen sie einen auffallenden Unterschied. Die aus Goldchloridlösungen gefällte ist stets orangegelb, die aus dem Oxyd dargestellte schmutzig olivgrün gefärbt. Das Knallgold ist gegen siedendes Wasser und Säuren, mit Ausnahme natürlich von Salzsäure, viel beständiger als die aus dem Goldoxydul und -monoxyd mit Ammoniak entstehenden Verbindungen. Wenn man es mit Wasser längere Zeit kocht, so färbt es sich etwas dunkler und giebt etwas Ammoniak aus. Desgleichen verhält es sich beim Kochen mit verdünnter Salpeter-

säure. Der Körper wird schmutzigbraun und viel explosiver; es verpufft trocken schon bei der geringsten Berührung. Kocht man Knallgold 1/4 Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt gar kein Ammoniak aus, dagegen wird unter Braunfärbung Schwefelsäure aufgenommen, so dafs daraus hervorgeht, dafs das Knallgold eine salzbildende Basis ist. Aus dem Verhältnifs 4 Au : 8 N : 1 H_2SO_4 läfst sich schliefsen, dafs mit 1 Mol. Schwefelsäure 4 Mol. Auridiamin in Verbindung getreten sind. Von starken Alkalien wird Knallgold nicht anders zersetzt als durch Wasser. Bezüglich der Constitution des Knallgoldes nahm Dumas an, dafs es durch die Formel $AuN + NH_3$ ausgedrückt werde; später machte Figuier darauf aufmerksam, dafs die von Dumas gefundene Zusammensetzung $2 AuN_2H_3 . 3 H_2O$ ebenso gut in der Formel $Au_2O_3 . 4 NH_3$ ihren Ausdruck finde. Alle diese Ansichten erklären aber das Verhalten des Knallgoldes zu Wasser und verdünnten Säuren nicht. Die Schwierigkeit der Abspaltung des Ammoniaks läfst es in seiner Constitution weder mit den Ammoniakderivaten von Goldoxydul und -monoxyd vergleichen, noch als ein Additionsproduct von Goldoxyd mit Ammoniak auffassen, sondern macht es wahrscheinlich, dafs beide Stickstoffatome mit Gold verbunden sind, wie die folgende Formel $Au(NH)NH_2$ ausdrückt. Setzt man *Methylamin* zu einer *Goldchlorid*lösung, so fällt ein gelber Niederschlag, der sich im Ueberschufs zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit löst. Erwärmt man diese Lösung, so fällt ein brauner Körper in voluminösen Flocken nieder, der sich beim Erkalten nicht wieder löst. Beide Körper enthalten Chlor in grofser Menge. Läfst man gefälltes *Goldoxyd* mit starker Methylaminlösung einige Tage stehen, so nimmt es, während ein Theil sich mit gelber Farbe löst, eine zinnoberrothe Färbung an. Eine Analyse des wenig explosiven Körpers ergab Au : N = 1 : 0,65. Auch diese Verbindung verliert beim Kochen nur ganz wenig Ammoniak. Alle diese Stickstoffverbindungen des Goldes lösen sich leicht in Cyankaliumlösung auf. — Die Angaben von Prat [1]) und Figuier [2]) über *höhere Oxydationsstufen*

---

[1]) JB. f. 1870, 379. — [2]) Berz. JB. 25, 199.

des Goldes konnte Er nicht bestätigen. Die von Prat angenommene Existenz eines Golddioxyds, AuO_2, ist vielleicht dadurch zu erklären, dafs das Goldoxyd nach dem Trocknen annähernd die Zusammensetzung $AuO.OH$ besitzt, und die von Figuier aus dem Verhalten der alkalischen Goldlösungen, beim Kochen einen schwarzen Niederschlag von Goldoxydul (nach Ihm Goldmonoxyd) abzusetzen, vermuthete Existenz einer Goldsäure, Au_2O_5, findet in der Zusammensetzung der Lösungen keine thatsächliche Begründung. (Vergl. auch die vorhergehende Mittheilung von Krüss, S. 483.)

E. Prost[1]) hat einige *Salze des Platinoxyds* näher untersucht. *Platinnitrat.* Dampft man eine Lösung von Platinoxydhydrat in concentrirter Salpetersäure ein, so erhält man einen festen, röthlichen, in Wasser unlöslichen Körper von der Zusammensetzung $Pt(NO_3)_2 . 3PtO_2 . 5H_2O$. Fügt man zu der Lösung des Platinhydrats in Salpetersäure Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag eines Hydrats, $PtO_2 . 3H_2O$. Auf weiteren Zusatz von Wasser zu dem Filtrat entsteht ein neues Hydrat, $Pt_3O_4 . 9H_2O$, und kocht man die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Wasser, so erhält man einen Niederschlag von der Zusammensetzung $Pt_5O_{11} . 11H_2O$. — *Platinperchlorat.* Die Lösung des Platinhydrats in Ueberchlorsäure giebt beim Verdampfen im Vacuum einen rothen, in Wasser unlöslichen Körper, welcher die Formel $Pt_6ClO_9 . 15H_2O$ besitzt, und daher weit von der Zusammensetzung des normalen Chlorats abweicht. *Platinsulfat.* Nach der Methode von Davy[2]), Oxydation des Platinsulfürs durch rauchende Salpetersäure, erhält man eine gummiartige Masse, welche mit freier Schwefelsäure durchtränkt ist. Dieselbe löst sich in Wasser und diese Lösung bleibt unverändert, wenn die Salpetersäure nicht ganz entfernt war. Eine Lösung, die nur Spuren von Salpetersäure enthält, giebt nach einigen Tagen einen geringen Niederschlag. Eine ganz salpetersäurefreie Lösung giebt nach einigen Tagen einen ziegelrothen Niederschlag von

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 11, 414; Bull. soc. chim. [2] 46, 156. —
[2]) Gmelin-Kraut, Handb. 3, 1077.

der Zusammensetzung $PtSO_4(OH)_2 . 4Pt(OH)_4 . 3H_2O$. Kocht man endlich eine solche salpetersäurefreie Platinlösung, so erhält man ein anderes *basisches Sulfat*, $Pt_8(SO_4)O_{13} . 16H_2O$. Auch Seine Versuche, Doppelsalze des normalen Sulfats mit anderen Metallsulfaten zu erhalten, hatten einen negativen Erfolg. Die mit Ammonium-, Rubidium- und Kaliumsulfat erhaltenen, mehr oder weniger dunkelbraunen, pulverförmigen Massen enthielten das Platinsulfat schon als basisches Salz. Die Zusammensetzung des *Platinammoniumsulfats* entsprach der Formel $2(NH_4)_2SO_4 . Pt_3(SO_4)_3 . 25H_2O$, die des *Rubidiumdoppelsalzes* $Pt_6Rb_6(SO_4)_4 . 17H_2O$, die des *Kaliumdoppelsalzes* $3K_2SO_4 . Pt_{10}(SO_4)_2O_{10} . 34H_2O$ und $5K_2SO_4 . Pt_{18}(SO_4)O_{22} . 34H_2O$. Die Kaliumdoppelsalze sind in Wasser unlöslich, während die anderen löslich sind.

Th. Wilm[1]) hat, wie Wöhler und Mucklé[2]) in dem schwarzen, aus sogenannten *Platinrückständen* dargestellten *Ammoniumiridiumchlorid* einen grofsen Platingehalt nachgewiesen. Kocht man dieses Doppelsalz mit Natronlauge, so erhält man eine dunkelviolette Lösung, aus welcher durch Wiederansäuern und Zusatz von Salmiak eine ganz hellgelbe Fällung von Platinsalmiak erhalten werden kann, so dafs man diese Methode zur Trennung und Scheidung der Hauptmenge des Platins empfehlen kann. Während des Kochens mit Natronlauge bildet sich ein amorpher, graugelblicher, oft bläulichgrauer Niederschlag, welcher im feuchten Zustande nur zu geringem Theile in Salzsäure sich löst, und beinahe alles Iridium neben Platin zu enthalten scheint. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man statt Natronlauge Kalilauge anwendet. Er verpufft schon bei geringem Erwärmen explosionsartig, was eine Analyse sehr erschwert. Da die erwähnte Methode zu einer genauen Trennung der beiden Metalle ungenügend schien, so hat Er eine Scheidung durch die Cyandoppelsalze von Kalium versucht. Hierbei erhielt Er eine gröfsere Menge des *Kalium-* und *Kaliumnatriumplatincyanürs*, welche Er genauer untersuchte. Das unter dem

[1]) Ber. 1886, 950. — [2]) JB. f. 1857, 262.

Namen „Gmelin'sches Salz" bekannte *Kaliumplatincyanür* läſst sich aus verschiedenen Platinverbindungen erhalten. Wie schon Quadrat [1]) beobachtete, wird dieses Salz von verschiedenartigem Aussehen, namentlich was Färbung, Fluorescenz und Gröſse der Krystalle anlangt, erhalten, und insbesondere scheinen kleine Mengen von Natriumsalzen auſserordentlich verändernd, besonders auf die Färbung, einzuwirken: Aus der mit Natronlauge behandelten Lösung des dunkelrothen, iridiumhaltigen Platinsalmiaks wurde nach längerer Digestion mit gewöhnlichem Cyankalium eine intensiv gelb gefärbte, aus langen Nadeln bestehende Krystallisation gewonnen. Krystallisirt man diese unter Zusatz einer geringen Menge Cyankalium um, so erhält man anfangs nur farblose, höchstens schwach meergrün gefärbte Krystalle, die sich jedoch häufig beim Berühren mit dem Glasstabe in ein intensiv gelbes Salz umwandeln. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation gelingt es schlieſslich, eine schwach grünlichweiſs gefärbte Partie von einer intensiv gelben zu trennen, die ihrerseits beim weiteren Umkrystallisiren immer dunkler gefärbte bis orangegelbe Fractionen liefert. Diese eigenthümlichen Färbungen sind die Folge der Bildung einer Reihe von *Doppelsalzen* von *Kalium-* und *Natriumplatincyanür* in verschiedenen Verhältnissen. Das *reine Kaliumplatincyanür* läſst sich aus Platinsalmiak, Chlorplatinkalium, Platinchlorid und Platinchlorür gewinnen. Als beste Methode hat sich das Eintragen von Platincyanür in kleinen Antheilen in eine kochende, concentrirte Lösung von Cyankalium erwiesen. Man erhält derart das Kaliumsalz in charakteristischen, bläulich fluorescirenden, glatten Nadeln, während dasselbe Salz, aus den drei anderen Verbindungen mit Aetzkali und Cyankalium gewonnen, immer ein anderes Aussehen hatte und meistens sehr lange, einzeln ausgebildete, wasserklare Nadeln mit deutlichem Stich ins Grüngelbe oder Meergrüne vorstellt. In einer dritten Form wird Kaliumplatincyanür erhalten, wenn man die Mutterlauge desselben mit Kupfersulfat fällt und das ausgeschiedene amorphe, grüne bis bläulichgrüne Kupferplatincyanür durch

---

[1]) JB. f. 1847/1848, 482.

Kochen mit reinem Aetzkali zersetzt. Die so erhaltenen Krystalle bilden lange, durchsichtige, fast farblose, oft meergrüne, strahlig vereinigte Nadeln. Das reine *Kaliumplatincyanür* verwittert an der Luft und verliert schon unter 120° das Krystallwasser, wobei die Krystalle weifslichgelb, beim Erkalten hellgelb werden. Das orangegelbe Doppelsalz von Kalium- und Natriumplatincyanür verwittert dagegen nicht. Bei 120° verliert es gleichfalls das Krystallwasser und ist dann weifslichgelb bis mattgelb gefärbt. In diesem Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es strohgelb, hellbraun, schliefslich rein braun gefärbt. Durch Wasseraufnahme nimmt es beträchtlich an Gewicht zu, geht aber wieder, auf 120° erhitzt, in das ursprüngliche gelbe Salz über. Bemerkenswerth ist die aufserordentliche hygroskopische Eigenschaft beider Salze im wasserfreien Zustande. Nach 12stündigem Stehen über Wasser haben beide Salze ihr Krystallwasser wieder aufgenommen, so dafs man dieses Verhalten zur Bestimmung des Krystallwassers benutzen kann. Das krystallisirte *Kaliumplatincyanür* hat die Zusammensetzung $Pt(CN)_4K_2 . 3 H_2O$, das *Natrium-Kaliumplatincyanür* $Pt(CN)_4K_2 . Pt(CN)_4Na_2 . 6 H_2O$. Durch Erwärmen der Lösung des gelben Doppelsalzes kann man wieder farblose Krystalle des reinen Kaliumsalzes erhalten, so dafs eine vollständige Vertretung von Natrium durch Kalium stattfindet.

Derselbe[1]) hat die *Halogenadditionsproducte des Kaliumplatincyanürs*, welche zuerst von Knop[2]) dargestellt und besonders von Hadow[3]) untersucht wurden, eingehender studirt. Zur Darstellung der *Salzsäureverbindung* wird eine aus irgend einer Platinverbindung mit einem Ueberschufs chemisch reinen Cyankaliums frisch bereitete Auflösung von Gmelin'schem Salz mit reiner Salzsäure schwach angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei sich sehr bald aufserordentlich feine, wie Spinnengewebe verfilzte Krystallnadeln von rothem Kupferglanz abscheiden, die man durch Absaugen und vorsichtiges Umkrystallisiren aus kaltem Wasser reinigen kann. Diese Reinigung wird oft erschwert durch eine Beimengung eines gelblichweifsen, amorphen

[1]) Ber. 1886, 959. — [2]) Ann. Chem. 43, 112. — [3]) JB. f. 1860, 227.

Niederschlags, der wahrscheinlich aus einem Hydrat des Platincyanürs besteht. Die *Additionsproducte von Chlor und Brom* bilden sich derart leicht und stellen eine so auffallende Erscheinung vor, daſs sich ihre Bildung als ein effectvoller *Vorlesungsversuch* empfiehlt. Es genügt ein Ueberblasen von Chlor oder Brom, um aus einer farblosen Lösung ein in prachtvoll kupferglänzenden Krystallen sich ausscheidendes Salz zu erhalten. Hat man verdünntere Lösungen, so muſs man sich hüten, die Chlorirung bezw. Bromirung zu weit gehen zu lassen, weil sich sonst danach ein farbloses Perchlorproduct bildet. Ist das meiste Salz in die kupferrothe Verbindung übergeführt, so wird schnell filtrirt. Je schneller dieses geschieht, um so leichter gelingt die Reindarstellung; später stören die Ausscheidungen von Chlor- und Bromkalium und des schleimigen, amorphen Körpers. Alle drei Körper bilden feine prismatische Nadeln von ausgezeichnetem kupferrothem Metallglanz, der namentlich unter dem Mikroskop besonders schön auftritt; sie lösen sich in Wasser zu einer farblosen Lösung auf; die des Bromproducts hat meist einen Stich ins Gelbe. Gegen 120° verlieren sie ihr Krystallwasser unter Aenderung der Farbe in Dunkelblaugrün, nur die Bromverbindung, die ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure dargestellt wurde, wird beim Trocknen weiſslich oder graugelb. Die Salze sind luftbeständig, die getrockneten nehmen das Wasser wieder aus der Umgebung auf. Alkalien oder kohlensaure Alkalien entziehen ihnen sehr leicht das Halogen oder die Salzsäure, auch aus Jodkalium wird dadurch sofort Jod frei gemacht. Die Analyse ergab für die *Salzsäureverbindung* $[Pt(CN)_4K_2 . 3H_2O]_3 . HCl$, für die *Chlorverbindung* $[Pt(CN)_4K_2 . 3H_2O]_3 . Cl$, für die *Bromverbindung* $[Pt(CN)_4K_2 . 3H_2O]_3 . Br$.

W. Gibbs[1]) hat den von Schützenberger[2]) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Platinschwamm und Behandeln mit Wasser erhaltenen *Chlorplatinphosphorsäuren* analoge Verbindungen dargestellt, in welchen das Platin durch *Palladium*, *Iridium*, *Ruthenium* und *Osmium* ersetzt ist. Es ist

[1]) Am. Chem. J. 8, 289. — [2]) JB. f. 1870, 384.

ihm ferner gelungen, auch den Phosphor durch *Arsen*, *Antimon* und *Vanadin* zu ersetzen. Er hat Verbindungen erhalten, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden müssen: As_2O_3 . $3(As_2O_3 . 2PtO) . 5(NH_4)_2O . 7H_2O$ und $(As_2O_3 . 2PtCl_2)K_2O$. $2H_2O$. Werden diese Verbindungen mit sauren *Wolframaten* oder *Molybdaten* gekocht, so bilden sich complexere Verbindungen, welche die Formeln $24WO_3 . As_2O_3 . 3(As_2O_3 . 2PtCl_2)$. $12Pt(NH_3)_4O . 60H_2O$ und $22WO_3 . 3As_2O_3 . 3(As_2O_3 . 2PtO)$. $6Pt(NH_3)_4O . 40H_2O$ besitzen. Eine schöne hellgrüne *Molybdänverbindung* hat die Formel $12MoO_3 . As_2O_3(As_2O_3 . 2PtO)$. $2Pt(NH_3)_4O . 27H_2O$. Diese sämmtlichen Verbindungen enthalten das Oxyd des *Platinotetramins*, $Pt(NH_3)_4O$, als Basis. Sie werden erhalten, indem man das grüne Magnus'sche Salz, $Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2$, mit Arsenosowolframaten oder Arsenosomolybdaten kocht. Aehnliche Reihen scheinen erhalten zu werden, wenn man Arsenosophosphowolframate und Arsenosophosphomolybdate mit Platinchlorid oder dem Tetraminsalz digerirt oder kocht.

F. P. Miles[1]) hat die Bildung von leicht schmelzbarem *Platinsilicium* nachgewiesen, wenn ein Gemisch von Fluorsilicium und Kohlenoxydgas durch eine hellrothglühende Platinröhre hindurchgeleitet wurde, welche mit Magnesia ausgefüttert war. Kohlenoxyd und Fluorsilicium ohne die Gegenwart der Magnesia, als auch Fluorsilicium und Magnesia ohne Kohlenoxyd waren nicht im Stande, Platinsilicium zu erzeugen. Es scheint daher, dafs bei der angewandten Temperatur zur Zersetzung des Fluorsiliciums neben einem reducirenden Agens auch noch ein stark basischer Körper zur Bindung des Fluors zugegen sein mufs.

S. M. Jörgensen[2]) hat Seine[3]) Untersuchungen über die *Rhodiumammoniakverbindungen* fortgesetzt. — *Roseorhodiumsalze*. Diese wahrscheinlich schon von Claus[4]) unter den Händen gehabten Verbindungen bilden sich aus den Purpureosalzen durch Kochen mit Natron, theilweise auch mit Ammoniak, sowie bei Behandlung der Halogenpurpureosalze mit Silberoxyd und Wasser. —

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 428. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 394 bis 423. — [3]) JB. f. 1882, 360; 1883, 440. — [4]) JB. f. 1855, 433.

Roseorhodiumnitrat, $(Rh_2, 10NH_3 . 2H_2O).(NO_3)_6$. Zur Darstellung versetzt man die concentrirte Lösung des Roseorhodiumhydrats mit 2 bis 3 Vol. zur Hälfte verdünnter Salpetersäure, wonach sich sogleich ein weifser, prächtig glänzender Niederschlag des Nitrats abscheidet, der zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Er ist schneeweifs mit einem Stich ins Grünlichgelbe, unter dem Mikroskop fast ausschliefslich in quadratischen Tafeln erscheinend. Aus der wässerigen Lösung scheidet concentrirte Salpetersäure das Salz als vier- oder sechsstrahlige Aggregate von Prismen unter Winkeln von annähernd 60° und 120° ab. Ueber Schwefelsäure verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers, bei 100° schnell 2 Mol., geht aber dabei in *Nitratopurpureorhodiumnitrat* über. Derselbe Uebergang findet auch bei längerem Aufbewahren statt. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser. Die Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure gefällt; verdünnte Salzsäure fällt nicht; mehrere Volumen concentrirter Salzsäure scheiden Roseochlorid in ziemlich schlecht ausgebildeten, octaëdrischen Krystallen ab; verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt Roseobromid in octaëdrischen Krystallen. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium vollständig als Roseojodid; verdünnte Schwefelsäure scheidet körnig krystallinisches Nitratsulfat in mikroskopischen Octaëdern ab. Kieselflufssäure fällt auch in verdünnter Lösung sehr kleine Octaëder von Nitratfluorsilicat. Wasserstoffplatinchlorid scheidet einen schön orangegelben, krystallinischen Niederschlag von Nitratplatinchlorid, bei Gegenwart von Schwefelsäure einen prächtig seideglänzenden, chamoisgelben Niederschlag von Sulfatplatinchlorid ab. Wasserstoffgoldchlorid giebt einen seideglänzenden gelben Niederschlag von langen, schmalen, schief abgeschnittenen Nadeln; Natriumquecksilberchlorid einen schneeweifsen, seideglänzenden Niederschlag von vielerlei Aggregaten, häufig vierstrahligen Sternen. Dinatriumphosphat fällt nicht, Natriumpyrophosphat einen weifsen, amorphen Niederschlag, im Ueberschufs sich lösend, aber bald wieder vollständig als seideglänzende, sechsseitige Tafeln von *Natriumroseorhodiumpyrophosphat* sich abscheidend. Natriumdithionat fällt nicht, Kaliumchromat giebt einen chrom-

gelben, aus sehr kleinen, dünnen, häufig garbenförmig vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt zuerst nicht, beim Schütteln entsteht ein reichlicher ziegelbrauner Niederschlag. Ferricyankalium giebt einen rothbraunen Niederschlag von augitähnlichen Prismen. Kobalti- und Chromicyankalium verhalten sich ähnlich. — *Roseorhodiumnitratplatinchlorid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)(NO_3)_2PtCl_6 . 2H_2O$, erscheint in schön orangegelben, wie das Kobaltsalz in unregelmäſsigen, häufig zu vier verwachsenen Prismen. Es verliert nichts neben Schwefelsäure, bei 100° leicht 2 Mol. Wasser, dann sehr langsam die übrigen zwei, wobei es in *Nitratopurpureorhodiumplatinchlorid* übergeht. — *Roseorhodiumbromid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)Br_6$, entsteht beim Fällen des Hydrats mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, sowie beim Kochen des Chlorpurpureochlorids mit Natronlauge und Versetzen mit Bromwasserstoff als fast weiſses, schwach blaſsgelbes Krystallpulver, aus kleinen Octaëdern oder sechsseitigen Tafeln bestehend, welches das Wasser erst bei 100° verliert und in Bromopurpureobromid übergeht. Es löst sich leicht in kaltem Wasser; die Lösung verhält sich gegen die meisten Reagentien wie die des Nitrats. Natriumplatinbromid giebt damit einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, unter dem Mikroskop als ein Gemenge von ziemlich groſsen, sechsseitigen, durch Pyramidenflächen zugespitzten Prismen und kleinen quadratischen Tafeln erscheinend. Wasserstoffplatinbromid, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, liefert dagegen einen prächtig goldglänzenden Niederschlag von sechsseitigen Tafeln. Wasserstoffgoldchlorid erzeugt eine dunkle, metallglänzende Fällung von Rhomboëdern und sechsseitigen, nicht dichroïtischen Tafeln. Wasserstoffgoldbromid mit Magnesiumsulfat giebt sehr bald einen fast schwarzen, metallglänzenden Niederschlag von rectangulären, stark dichroïtischen Tafeln. Natriumquecksilberbromid erzeugt in der verdünnten Lösung beim Stehen seideglänzende, dünne farblose Nadeln. Kieselfluſssäure fällt nicht; ganz wenig Weingeist fällt jedoch aus dem Gemisch sehr kleine, weiſse, schlecht ausgebildete Nadeln. Kaliumchromat färbt die concentrirte Lösung dunkel und scheidet beim Stehen einen orangerothen

Niederschlag undeutlicher Krystallwarzen ab. — *Roseorhodiumsulfat*, $(Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)(SO_4)_3 . 3 H_2O$, entsteht beim Uebersättigen des Hydrats mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von wenig Weingeist als ein fast weifser Niederschlag von sehr kleinen octaëdrischen Krystallen, welche aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können. Im Gegensatz zu anderen Roseosalzen geht es hierbei nicht in Purpureosalz über. Es bildet schöne grofse quadratische Prismen, durch eine quadratische Pyramide zugespitzt, isomorph mit Roseokobaltsulfat. Die kleineren Krystalle sind fast weifs, die gröfseren zeigen einen Stich ins Grünliche. Bei 100° verliert es schnell 4, dann langsam noch $^1/_2$ Mol. Wasser, wobei neben etwas Luteorhodiumsulfat wesentlich Sulfatopurpureorhodiumsulfat entsteht. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem, weit leichter in heifsem Wasser. Die Lösung zeigt die gleichen Reactionen wie das Nitrat und Bromid, nur mit Jodkalium entsteht ein gelblichweifses, schweres Krystallpulver von mikroskopischen, wohl ausgebildeten Octaëdern des *Roseojodidsulfats*, $(Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O) J_2 (SO_4)_2$. — *Roseorhodiumsulfatplatinchlorid*, $(Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)(SO_4)_2 PtCl_6$, ist ein prächtig seideglänzender, hellchamoisgelber Niederschlag von dünnen, sechsseitigen Tafeln, isomorph mit den entsprechenden Roseo- und Luteosalzen von Kobalt und Chrom; bei 100° verliert es nur Spuren von Wasser. — *Roseorhodiumorthophosphat*, $(Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)(PO_4H)_3 . 4 H_2O$, bildet sich beim Neutralisiren des Roseohydrats mit 10 proc. Phosphorsäure in schwach hellgelben, fast farblosen Krystallen, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heifsem, die bei 100° leicht 5 Mol. Wasser verlieren. — *Natriumroseorhodiumpyrophosphat*, $(Rh_2, 10 NH_3, 2 H_2O)(P_2O_7Na)_2 . 23 H_2O$. Man neutralisirt die Roseohydratlösung fast vollständig mit Salzsäure und versetzt mit pyrophosphorsaurem Natron, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Beim Stehen oder rascher beim Umrühren scheidet sich dann das Doppelsalz krystallinisch ab. Es ist ein schneeweifser, prächtig seideglänzender Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und nicht wie das Kobaltsalz zum Verwittern geneigt, der über Schwefelsäure schnell

16 Mol. Wasser verliert, die übrigen 7 langsam beim weiteren Stehen. — *Roseorhodiumkobalticyanid*, $(Rh_2, 10NH_3, 2H_2O)Co_2(CN)_{12}$. Man versetzt die schwachsaure Lösung des Sulfats mit 3 proc. Kobalticyankaliumlösung. Beim Stehen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, blaſsgelben, scharf ausgebildeten, in Wasser kaum löslichen Krystallen von der gewöhnlichen Gestalt ab, die über Schwefelsäure nur Spuren, bei 100° 2 Mol. Wasser verlieren. — *Nitratopurpureorhodiumsalze. Nitratopurpureorhodiumnitrat*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_3)_2](NO_3)_4$, wird sehr leicht durch Erhitzen des Roseonitrats auf 100°, oder beim Lösen desselben in heiſsem Wasser, Versetzen mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, Erhitzen des Gemisches einige Zeit im Wasserbade und Erkaltenlassen erhalten. Es bildet sodann kleine, nicht gut ausgebildete Octaëder mit den basischen Endflächen, die in Masse fast weiſs mit einem Stich ins Grünlichgelbe erscheinen. Es verliert nur Spuren über Schwefelsäure oder bei 100°. Beim Erhitzen über der Lampe verpufft es plötzlich. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in Weingeist nicht löslich. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung gekocht, so geht das Salz in Roseonitrat über. Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure das unveränderte Salz als weiſsen Niederschlag, mit halbverdünnter Salzsäure das Nitratochlorid als weiſsen Niederschlag. Wasserstoffplatinchlorid fällt sie chamoisgelb, Kieselfluſssäure nicht. Natriumdithionat scheidet sehr bald das Nitratodithionat als weiſsen, glänzenden Niederschlag ab. Kaliumchromat giebt nach kurzem Stehen einen gelben, körnigblätterigen, glänzenden Niederschlag. Kaliumdichromat fällt orangegelb, Natriumquecksilberchlorid ein Magma weiſser seideglänzender Nadeln. Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium fällen nicht. — *Nitratopurpureorhodiumchlorid*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_3)_2]Cl_4$. Die Lösung des Nitrats wird in 3 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfiltrirt, und der grünlichgelbe Niederschlag zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die octaëdrischen, auch unter dem Mikroskop sehr kleinen Kryställchen lösen sich in kaltem Wasser schwierig, doch etwas leichter als das Nitrat. Die Lösung zeigt dieselben Reactionen wie das

Nitrat, nur dafs wegen der gröfseren Concentration Kieselflufssäure nach kurzem Stehen einen Niederschlag erzeugt. Jod in Jodkalium giebt einen gelben Niederschlag von Nitratojodid. — *Nitratopurpureorhodiumdithionat*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_3)_2](S_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$, ist ein schneeweifser, seideglänzender, aus Xförmigen Aggregaten bestehender Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. — *Xanthorhodiumsalze. Xanthorhodiumnitrat*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_2)_2](NO_3)_4$. Man erhitzt 5 g Chlorpurpureochlorid mit 50 ccm Wasser und 30 ccm Natronlauge von 7 Proc. Hydrat auf dem Wasserbade, bis Alles gelöst ist, versetzt dann die erkaltete Lösung mit 10 g reinem Natriumnitrit und schliefslich nach und nach mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure, wobei sich das Salz als fast rein weifses Krystallpulver ausscheidet. Es läfst sich durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser reinigen, wird aber hierbei nicht in besonders gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es verliert beim Trocknen kein Wasser, beim stärkeren Erhitzen zerfällt es noch lange vor der Glühhitze unter starker Feuererscheinung. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht, in Weingeist nicht löslich. Auch nach anhaltendem Kochen zeigt es noch die gewöhnlichen Reactionen, während das Nitratonitrat leicht in Roseonitrat übergeht. Ebenso beim Kochen mit Ammoniak, Schwefelammonium, 20 proc. Natronlauge wird es nicht verändert. In verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, in concentrirter von 1,4 spec. Gewicht löst es sich unverändert auf. Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure nahezu vollständig und unverändert gefällt; verdünnte und concentrirte Salzsäure fällen nicht, erst bei längerem Stehen setzen sich einzelne glänzende Krystalle, schiefe Octaëder oder Prismen ab. Concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich einen weifsen, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen Octaëdern. Jodkaliumlösung fällt nicht, festes Jodkalium scheidet alles Xanthosalz als weifsen krystallinischen Niederschlag ab. Wasserstoffplatinchlorid giebt einen chamoisgelben, Kieselflufssäure einen weifsen seideglänzenden, Natriumquecksilberchlorid einen weifsen voluminösen, aus dünnen, farrenkrautartig verwachsenen

32*

Nadeln bestehenden Niederschlag. Wasserstoffgoldchlorid scheidet gelbe, glänzende Krystallkörner ab, unter dem Mikroskop als kurze, wohl ausgebildete Prismen erscheinend. Natriumdithionat liefert einen weifsen, deutlich nadeligen Niederschlag; Kaliumchromat einen gelben, aus rhombischen, fast quadratischen Tafeln bestehenden, Kaliumdichromat einen orangefarbenen, seideglänzenden, nadeligen, Ferrocyankalium einen grofskrystallinischen, weifsgelben, Ammoniumoxalat einen weifsen Niederschlag. Ferricyankalium, Natriumphosphat und -pyrophosphat fällen nicht. — *Xanthorhodiumchlorid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,Cl_4$, wird wie das Nitrat, nur unter Anwendung von Salzsäure statt Salpetersäure dargestellt; aus dem Nitrat läfst es sich durch Einfiltriren der Lösung in halbverdünnte Salzsäure und Waschen mit Salzsäure und Weingeist als gelblichweifses Krystallpulver erhalten, von kleinen, schiefen, schlecht ausgebildeten Octaëdern, die sich erheblich leichter in Wasser als das Nitrat lösen. Die Lösung giebt dieselben Reactionen wie das Nitrat. Mit Silberoxyd und Wasser entsteht eine Lösung von *Xanthorhodiumhydrat*, die stark alkalisch reagirt und ohne Zersetzung gekocht werden kann. — *Xanthorhodiumplatinchlorid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,2\,PtCl_6$, ist ein chamoisgelber Niederschlag, aus mikroskopischen, gezahnten Nadeln bestehend, sehr wenig löslich in Wasser. — *Xanthorhodiumbromid*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,Br_4$, bildet ein weifses krystallinisches Salz, unter dem Mikroskop als undeutliche, vielfach zusammengewachsene Octaëder erscheinend, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist. — *Xanthorhodiumdithionat*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2]\,(S_2O_6)_2\,.\,2\,H_2O$, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop anscheinend aus Prismen bestehend, die bei 100° wasserfrei werden. — *Xanthorhodiumsulfate.* Das *normale Salz*, $[(Rh_2, 10\,NH_3)(NO_2)_2](SO_4)_2$. Durch Zusammenreiben von Xanthorhodiumchlorid mit 3 Thln. kalter concentrirter Schwefelsäure und Versetzen des entstandenen farblosen Syrups mit 12 Thln. kaltem Wasser wird ein Magma langer, farbloser Krystalle des sauren Sulfats erhalten, das mit Alkohol gewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit Weingeist bis zur eben bleibenden Trübung versetzt wird. Beim langsamen Erkalten scheiden sich

dann prachtvolle, mehrere Centimeter lange, flache, ziemlich breite, glänzende Nadeln des normalen Sulfats ab, das beim Erhitzen decrepitirt und sich in stärkerer Hitze plötzlich zersetzt, obgleich nicht so gewaltsam wie das Nitrat. Es löst sich langsam in kaltem Wasser, leichter in warmem. Die Lösung giebt die Reactionen der Xanthosalze. Mit Jod in Jodkalium liefert die etwas concentrirte Lösung sogleich einen prächtig dunkelgrünen, cantharidenglänzenden Niederschlag von deutlichen Krystallen, unter dem Mikroskop als scharf ausgebildete, rectanguläre Prismen sich erweisend. Die dünneren sind mit blutrother Farbe durchsichtig, die dickeren undurchsichtig und dichroïtisch. Das *saure Salz*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_2)](SO_4)_2 . 3H_2SO_4$, bildet sich auf die oben angegebene Weise. Auch aus dem Nitrat wird es ohne Schwierigkeit erhalten, wenn man die Lösung in 17 proc. Schwefelsäure einfiltrirt, das Ganze bis nahe zum Sieden erwärmt, und dann in Antheilen mit 95 proc. Weingeist erwärmt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig in langen, weifsen, blanken Nadeln ab. Bei 100° erleidet es keine Veränderung. Bei 120° tritt langsame Zersetzung ein; beim vorsichtigen Erhitzen über der Lampe wird es im Gegensatz zum normalen Salz ruhig zersetzt. Es löst sich schwierig in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Die Lösung zeigt stark saure Reaction; Weingeist scheidet aus derselben das normale Salz ab. *Xanthorhodiumsiliciumfluorid*, $[(Rh_2, 10NH_3)(NO_2)_2]2SiF_6$, ist ein schneeweifser, seideglänzender Niederschlag, unter dem Mikroskop in rhombischen Tafeln erscheinend. *Xanthorhodiumoxalat*, $[(Rh_2, 10NH_3) . (NO_2)_2]2C_2O_4$, ein weifser Niederschlag, zeigt unter dem Mikroskop Prismen mit hervortretenden Diagonalen, nicht selten kreuzförmig verwachsen. Beim plötzlichen Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter, wiewohl auch schwer löslich in kochendem; in verdünnter Essigsäure löst es sich unter Freiwerden von Oxalsäure.

C. Vincent[1]) hat Verbindungen des *Rhodiumsesquichlorids*

---

[1]) Compt. rend. 101, 322; J. pr. Chem. [2] 33, 207.

mit salzsaurem Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin dargestellt. Das *salzsaure Methylamin-Rhodiumchlorid*, $Rh_2Cl_6 . (CH_3NH_2 . HCl)_8$, krystallisirt in dünnen, radial angeordneten Prismen von dunkelgranatrother Farbe ohne Wasser und bleibt bei 140° noch unverändert. — *Salzsaures Dimethylamin-Rhodiumchlorid*, $Rh_2Cl_6 . [(CH_3)_2NH . HCl]_6 . 3H_2O$, scheidet sich in derben, dunkelrothen, orthorhombischen Prismen aus. — *Salzsaures Trimethylamin-Rhodiumchlorid*, $Rh_2Cl_6 . [(CH_3)_3N . HCl]_6 . 9H_2O$, bildet granatrothe, in Wasser leicht lösliche Prismen, die wenig beständig sind. Alle drei Doppelverbindungen schmelzen zunächst in der Hitze und zersetzen sich unter Schäumen, indem mit Kohle gemengtes Rhodium zurückbleibt.

Organische Chemie.

Allgemeines.

O. Lehmann[1]) berichtete über mikrophysikalische Untersuchungen. Er beobachtete Dimorphie bei *Monojodchinolin*[2]) (monosymmetrisch stabil); *Monojodchinolinmethylchlorid*[3]) (asymmetrisch stabil, rhombisch [?] labil); *Limonentetrabromid* und *Terpentetrabromid*[4]), *α-naphtylaminsulfosaurem Natrium*[5]), *p-Monochlorchinolindichromat*, $(C_9H_6ClN)_2Cr_2O_7$; bei *chlorsaurem Silber* und Mischkrystallen desselben mit Kalium- und Natriumchlorat; *Cinamenylacrylsäure*[6]); *Carbostyril*[7]); *Mandelsäure*; *Benzoin*; *Phenylcrotonsäure*. Ueber die gegenseitigen Beziehungen der dimorphen Formen dieser Verbindungen und ihre Wachsthumserscheinungen machte Derselbe eine Reihe interessanter Bemerkungen, auf die hier verwiesen werden mufs. Er bemerkt unter anderem, dafs labile Formen im Allgemeinen leichter löslich sind, was auch bei der Analogie der Vorgänge des Lösens und Schmelzens erwartet werden darf, und dafs stabile Formen wohl allgemein vollkommenere und stärker lichtbrechende Krystalle darstellen. — Der Inhalt einer Anzahl folgender Mittheilungen kann nur angedeutet werden. Er bespricht optische Erscheinungen an geprefstem *Kautschuk*; Er beobachtete, dafs *Ammonium-*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 377. — [2]) Dieser JB.: arom. Amine. — [3]) Daselbst. — [4]) JB. f. 1884, 690. — [5]) Siehe Witt, diesen JB.: arom. Sulfosäuren. — [6]) JB. f. 1877, 791. — [7]) JB. f. 1880, 869.

chlorid und *Roseokobaltchlorid*, *Ammoniumnitrat* und *Roseokobaltnitrat* Mischkrystalle bilden. — *Zwillingsbildung durch Wärme* ist nicht möglich; wo man sie beobachtet zu haben glaubte, d. h. wo man eine Zwillingsgrenze sich verschieben sah, lag nicht eine solche, sondern die Grenze zweier physikalisch isomeren Modificationen vor. — *Gefärbte Krystalle* scheinen stets als *Mischkrystalle* aufzufassen zu sein, eine künstliche Färbung von Krystallen ist nicht gelungen. — Betrachtet man die *Krystallisationskraft* als Resultirende der Molekularkräfte, so müfste diese an den Ecken und Kanten kleiner sein als auf den Flächen; damit steht im Widerspruch die Bildung der Krystall-Skelette und Trichiten. Auch die leichtere Ausscheidung der Krystalle an spitzen oder rauhen Körpern scheint dem zu widersprechen; eine Erklärung wird in diesem Fall durch die Annahme einer Gascondensation versucht. — *Magnesiumplatincyanür* kann benutzt werden, um die *Dissociation* eines wasserhaltigen Salzes in wässeriger Lösung zu demonstriren. — *Kobaltchlorür* vereinigt sich mit aromatischen Basen zu charakteristisch gefärbten Krystallen, welche als mikrochemische Erkennungsmittel der Basen verwandt werden könnten. — Zur Erklärung der *Siede-* und *Krystallisationsverzüge* wird angenommen, dafs für Dampf- oder Krystallbildung eine gröfsere Anzahl von Molekülen in bestimmtem Bewegungszustande zusammenkommen müssen. — Bei *Mikrophotographie* wird ein Töpler'scher Schlierenapparat empfohlen zur passenden Beleuchtung. — Ueber Vorwärmen und Conserviren der Präparate, über Oberflächenspannung und Lichtreflexion an Schlieren werden Bemerkungen gemacht. — Zur Beobachtung, wie sich die *Löslichkeit* mit dem Druck ändert, kann die Cailletet'sche Pumpe benutzt werden. — Die *Farbstoffabsorption* durch quellbare Körper ist ein physikalischer, nicht ein chemischer Vorgang. — Die ungleiche *Löslichkeit* an verschiedenen Krystallflächen steht im Widerspruch mit den Principien der mechanischen Wärmetheorie. — Die Bestimmung der Oberflächenspannung von *Flüssigkeiten*, der Dampftension und der Ausdehnung derselben, sowie deren Compressibilität in mikroskopisch engen Capillaren; die mikroskopische Bestimmung der Elasticität von *Krystallen* aus Biegungs-

versuchen besprach Er zum Schlufs. — Geschmolzenes *Eisenoxydukoxyd* leitet nach Lehmann metallisch.

E. Duclaux[1]) bemerkt, dafs die unter dem *Einflufs von Licht bewirkten Oxydationsvorgänge* sehr oft in demselben Sinne verlaufen, wie die durch niedere Organismen bewirkten Spaltungen; auf Näheres mufs verwiesen werden.

Edv. Hjelt[2]) hat die *intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen* monographisch behandelt. Aus dem Schlufscapitel der umfangreichen Abhandlung (66 Seiten), welche durch die jenen Reactionsvorgang betreffende Litteraturzusammenstellung interessant ist, ist der leitende Gedanke des Werkes zu erkennen. Er sagt dort, dafs die allgemeinen Bedingungen für die intramolekulare Wasserabspaltung noch nicht klar liegen, dafs es für dieselbe jedoch wesentlich auf die Stellung der austretenden Elemente im Molekül, weniger auf die Natur der Verbindungen ankommt. Räumliche Verhältnisse müssen eine Rolle spielen, um das Entstehen der fünf- und sechsgliederigen Atomverkettungen zu begünstigen (? *F.*).

C. Willgerodt[3]) hat die Fähigkeit der Elemente, als *Halogenüberträger*[4]) zu wirken, umfangreich geprüft und zwar für *Chlor* gegenüber *Benzol.* Er unterscheidet addirende und substituirende Ueberträger; zu den ersteren gehören *Thonerdehydrat, Alaun.* Die substituirenden Ueberträger vermögen Tri-, Tetra- oder Pentahaloide zu erzeugen. Er vermuthet ferner einen Zusammenhang der Fähigkeit der Elemente, Halogene zu übertragen, mit deren Stellung im periodischen System und spricht dies in dem Satze aus: „Die Halogenübertragung der Elemente ist zum Theil eine Function ihrer *Atomgewichte* und sobald sie in einer natürlichen Gruppe begonnen hat, scheint diese Eigenschaft auch den folgenden Gliedern mit höherem Atomgewicht eigen zu sein, wenn dieselben die zur Uebertragung erforderlichen Verbindungsformen zu bilden vermögen. Unter

---

[1]) Compt. rend. 103, 881. — [2]) Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organischen Verbindungen. Helsingfors 1888. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 264. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 582.

den folgenden untersuchten Elementen: Na, Cu, Ag, Au, — Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, — B, Al, Tl, — C, Si, Sn, Pb, — N, P, As, Sb, Bi, — O, S, Cr, Se, Mo, Te, W, — Cl, Mn, Br, J, — Fe, Co, Ni, Pt erweisen sich Al, Tl, Sn, Sb, Mo, Te, J, Fe als gute, Au, Bi, S, Br als weniger gute Halogenüberträger. Ihre Wirkungsweise erklärt Willgerodt durch die Annahme von Molekularadditionen mit den aromatischen Verbindungen, welche durch die Halogene weiterhin leichter angegriffen werden; eine Auffassung, welche auch von Gustavson[1]), Page[2]), sowie Scheufelen[3]) vertreten ward.

L. Meyer[4]) wendete sich gegen den oben citirten Satz von Willgerodt; Er weist z. B. darauf hin, dafs das Wolfram, obwohl dieselben Verbindungsformeln bildend wie Molybdän, kein *Chlorüberträger* ist, und macht die Bemerkung, dafs meist nur ein Element jeder Gruppe die Eigenschaft, Halogene zu übertragen, in hervorragendem Grade besitze. — Willgerodt[5]) tritt dem gegenüber für Seine Ansicht nochmals ein.

R. Anschütz[6]) hat Seine im Verein mit mehreren Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen[7]) über Wirkungen des *Aluminiumchlorids* zusammengefafst; Folgendes ist den früheren Referaten nachzutragen. — *Acetylendibromid*[8]) (Siedepunkt 110 bis 111°) reagirt mit *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumbromid unter Bildung von *Dibenzyl* und *Anthracen*; die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt; bei Anwendung von Aluminiumchlorid an Stelle des Bromids wurde neben jenen Körpern *Vinyltribromid* isolirt. — *Acetylidendibromid* (Siedepunkt 90 bis 91°) liefert, wie auch Demole[9]) fand, mit Benzol und Aluminiumchlorid das unsymmetrische *Diphenyläthylen*, welches leicht Brom addirt und ein bei 40° schmelzendes, in langen Prismen krystallisirendes *Monobromdiphenyläthylen* vom Siedepunkt 165 bis 175° (bei 11 mm Druck) giebt. Diphenyläthylen destillirt bei 162° bei 15 mm Druck als farblose Flüssig-

[1]) JB. f. 1878, 380. — [2]) JB. f. 1884, 469. — [3]) JB. f. 1885, 583. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 502. — [5]) J. pr. Chem. [2] 34, 547. — [6]) Ann. Chem. 235, 150. — [7]) JB. f. 1884, 472, 561; f. 1885, 671. — [8]) JB. f. 1883, 503. — [9]) JB. f. 1880, 474.

keit und liefert oxydirt Benzophenon. — *Acetylentetrabromid* (50 g) giebt mit Benzol (300 g) und Aluminiumchlorid (50 g), welches allmählich eingetragen wird, nach $1^1/_2$ stündigem Erwärmen auf 50° Brombenzol, *unsymmetrisches Diphenyläthan* [1]), *Anthracen* und *Anthrachinon*; diese wurden durch Destillation im Vacuum getrennt. — *Acetylentetrabromid* (50 g) mit Aluminiumchlorid (5 g) im Paraffinbade bei 14 mm Druck erwärmt, gab bei 110 bis 112° ein Destillat, welches aus Vinyltribromid, Acetylentetrabromid und *Perbromäthan* bestand. — *Toluol* (250 g), Acetylentetrabromid (30 g) und Aluminiumchlorid (60 g) geben *Dimethylanthracen* [2]), vom Schmelzpunkt 225°, identisch mit dem bekannten, in geringer Menge. — *m-Xylol* mit Aluminiumchlorid und Acetylentetrabromid giebt ein bei 280° unter Bräunung schmelzendes *Tetramethylanthracen*, ebenso entstehen aus o- und p-Xylol *Tetramethylanthracene*, deren Schmelzpunkt gegen 280° liegt. — *Acetylidentetrabromid* [3]) (50 g) und Benzol (300 g) geben mit Aluminiumchlorid (50 g) *Tetraphenyläthan* [4]), *unsymmetrisches Diphenyläthan* [1]), *Brombenzol* und etwas Acetylendibromid. — Ein Versuch lieferte aus *Benzol*, Acetylentetrabromid und Aluminiumchlorid neben Anthracen und Diphenyläthan, deren Mengenverhältnifs von Reactionstemperatur und Dauer abhängig ist, auch *Tetraphenyläthan*. — Dieses *Tetraphenyläthan* entsteht aufserdem aus *β-Monobromstyroldibromid* [5]), *Stilbenbromid* [6]), *Tolandibromid* [7]), durch Einwirkung derselben auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; dasselbe ist identisch mit dem auf anderen Wegen erhaltenen Tetraphenyläthan und besitzt die symmetrische Constitution; beweisend für diese Auffassung sind nach Anschütz besonders dessen Bildungsweise aus Tetraphenyläthylen und der Zerfall desselben in 2 Molekeln Benzophenon bei Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. — Der Versuch, das asymmetrische Tetraphenyläthan aus *Triphenylmethanbromid*, *Benzylbromid* und Natrium zu gewinnen, führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

---

[1]) JB. f. 1873, 376; f. 1874, 415. — [2]) JB. f. 1877, 386. — [3]) JB. f. 1883, 584. — [4]) JB. f. 1880, 467. — [5]) JB. f. 1879, 713. — [6]) JB. f. 1880, 506. — [7]) JB. f. 1871, 459.

Derselbe behandelte[1]) in einer zweiten Abhandlung die durch *Aluminiumchlorid* vermittelte Einwirkung von *Aethylidenbromid und -chlorid*, *Phenyläthylidenchlorid*, *Phenyläthylenchlorid*, *Vinylbromid*, *Vinyltribromid*, *Tribromäthylen* und *Styroldibromid* auf *Benzol*, von *Aethylidenchlorid* auf *Toluol* und *m-Xylol*. Den früheren Referaten[2]) ist Folgendes hinzuzufügen. — Das *Mesodimethylanthracenhydrür*[3]) giebt mit Zinkstaub destillirt *Anthracen*. — *Aethyl-m-xylol*[4]) aus Aethylidenchlorid und m-Xylol liefert mit Brom ein *Tribromäthyl-m-xylol* vom Schmelzpunkt 90 bis 91°; dem Kohlenwasserstoff kommt wahrscheinlich die Constitution $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(C_2H_5)_{[4]}$ zu. — *Dixylyläthan*[5]) aus Aethylidenchlorid und m-Xylol siedet bei 323 bis 325°; $d_4^{20} = 0{,}966$. — *Phenyläthylidenbromid*[6]), gewonnen durch Eintropfen von Brom in Aethylbenzol bei 140 bis 150°, bei welcher Darstellungsweise auch Styroldibromid entsteht, liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid neben harzigen Producten nur wenig unsymmetrisches *Diphenyläthan*. — *Phenyläthylenchlorid* giebt mit Benzol und Aluminiumchlorid in guter Ausbeute *Dibenzyl*[7]). — Aus *Vinyltribromid*[8]), Benzol und Aluminiumbromid entsteht neben Aethylbenzol, unsymmetrischem Diphenyläthan und Dimethylanthracenhydrür in sehr geringer Menge Styrol. Vinyltribromid, Benzol und Aluminiumchlorid geben neben Dibenzyl Brombenzol und unsymmetrisches Diphenyläthan. *Tribromäthylen* (Siedepunkt 162,5° bei gewöhnlichem Druck; Siedepunkt 75° bei 15 mm Druck) reagirt mit Benzol und Aluminiumchlorid unter Bildung von *Diphenyläthylen*[9]) und *Triphenylmethan*. — Aus *Styroldibromid*, Benzol und Aluminiumchlorid entsteht *Dibenzyl*. Die wesentlichsten Ergebnisse der sehr ausgedehnten Untersuchung stellt Anschütz am Schlusse Seiner Abhandlung zusammen: 1) Aethylenbromid und Aethylidenbromid liefern mit Benzol und Aluminiumchlorid ohne Umlagerungen Dibenzyl und unsymmetrisches Diphenyläthan. 2) Die Synthese des Anthracens

---

[1]) Ann. Chem. 235, 299. — [2]) JB. f. 1884, 561. — [3]) JB. f. 1885, 672. — [4]) Daselbst 673 (Dimethyläthylbenzol). — [5]) Daselbst. — [6]) JB. f. 1873, 358. — [7]) JB. f. 1867, 673. — [8]) JB. f. 1884, 561. — [9]) JB. f. 1880, 475.

aus Acetylentetrabromid und Benzol spricht für die gegenseitige Bindung der Mesokohlenstoffatome. 3) In dem Dimethylanthracen (Schmelzpunkt 225°) sind die Methylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt. 4) Das Aluminiumchlorid spaltet Seitenketten der Methyl- und Aethylbenzole ab und überträgt sie auf andere Moleküle. Bei der Uebertragung bilden sich dieselben Methylbenzole, die auch aus dem Hexamethylbenzol durch Abbau entstehen. 5) Die bis jetzt erhaltenen Tetraphenyläthane sind identisch, es ist nur das symmetrische bekannt. 6) Aluminiumchlorid spaltet aus den Tetrabromäthanen und Vinyltribromid bei Gegenwart von Benzol Brom ab und es entsteht Brombenzol. 7) Schwefelkohlenstoff ist ein bei Synthesen mit Aluminiumchlorid mit grofsem Vortheil zu verwendendes Verdünnungsmittel. 8) Aethylidenchlorid und -bromid, Vinylbromid mit Benzol und Aluminiumchlorid geben Aethylbenzol, unsymmetrisches Diphenyläthan und Mesodimethylanthracenhydrür; ganz analog verläuft die Reaction mit Toluol und das aus diesem entstehende Tetramethylanthracenhydrür liefert mit Zinkstaub erhitzt ein neues Dimethylanthracen.

A. Combes[1]) hat die Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Acetylchlorid* untersucht. Wenn man jenes in das auf 45 bis 50° erwärmte Acetylchlorid einträgt, findet Chlorwasserstoffentwickelung statt und es scheidet sich ein weifser, fester Körper aus. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erhält man eine krystallinische Verbindung $C_{12}H_{14}O_6Al_2Cl_8$, welche sich mit Wasser zersetzt, trocken aber beständig ist. Trägt man sie vorsichtig in Wasser ein, so löst sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure vollkommen und Aether oder Chloroform entziehen der Lösung das *Acetylaceton*, $CH_3CO-CH_2-CO-CH_3$; dieses ist leichter als Wasser, es siedet bei 136 bis 137° (750 mm); es vereinigt sich mit Natriumdisulfit; Acetylchlorid und Phosphortrichlorid verändern es nicht; durch Alkalien wird es in Essigsäure und Aceton gespalten. Brom wirkt energisch unter Bildung von Acetylbromid und Substitutions-

[1]) Compt. rend. 103, 874.

producten des Acetons. In saurer Lösung wird das Acetylaceton reducirt zu *Isoamylglycol*, $C_5H_{10}(OH)_2$. Phosphorpentachlorid liefert eine *Verbindung* $C_5H_8Cl_2$. — Die Umsetzung des Acetylchlorids mit Aluminiumchlorid verläuft nach der Gleichung $6(C_2H_3OCl) + Al_2Cl_6 = 4HCl + (CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-CCl_2-O-)_2Al_2Cl_4$; die Aluminiumchloridverbindung giebt mit Wasser die sich unter Kohlensäureabspaltung weiter zersetzende Säure $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_2-COOH$, deren Aether man, wie es scheint, indessen durch Einwirkung von Alkohol auf die Aluminiumchloridverbindung erhält.

E. Lellmann und O. Bonhöffer[1]) berichteten in einer vorläufigen Mittheilung über eine Methode, die Carboxylgruppe in *aromatische Kohlenwasserstoffe* einzuführen; diese beruht in der Einwirkung von *Diphenylharnstoffchlorid*[2]) auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid*. Aus Benzol entsteht derart *Benzoyldiphenylamin*, $(C_6H_5)_2N-COCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2NCOC_6H_5 + HCl$, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in *Benzoësäure* und Diphenylamin gespalten wird. Auf analoge Weise entsteht aus Toluol die *p-Toluylsäure*, aus m-Xylol die *Xylylsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}CH_{3[4]})$, während p-Xylol nicht mit dem Chlorid reagirt.

L. Henry[3]) verglich die *Flüchtigkeit der Methylverbindungen* in den verschiedenen Gruppen der negativen Elemente und gelangte zu dem Schluſs: „Bei gleichem Atomgewicht ist die Verminderung der Flüchtigkeit, welche der Eintritt eines negativen Elementes an Stelle von Wasserstoff im Methan bewirkt, um so gröſser, je negativer jenes Element ist und je mehr es sich also vom Wasserstoff entfernt.“

E. Lippmann[4]) untersuchte die Einwirkung von *Benzoylsuperoxyd*[5]) auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* und fand, daſs dasselbe Wasserstoff entziehend wirkt. — Benzoylsuperoxyd wirkt auf *Benzol* nur bei höherer Temperatur; erhitzt man jene Körper auf 100 bis 140° im geschlossenen Rohr eine bis zwei Stunden, so

---

[1]) Ber. 1886, 3231. — [2]) JB. f. 1876, 754. — [3]) Compt. rend. 103, 603. — [4]) Monatsh. Chem. 7, 521. — [5]) JB. f. 1870, 686.

entsteht Kohlensäure in einer der Gleichung $(C_6H_5CO)_2O_2 = CO_2 + C_6H_5COOC_6H_5$ entsprechenden Menge. In der Benzollösung ist ein Harz, Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und etwas *Diphenyl* enthalten. Das letztere entsteht indessen nicht aus dem Benzol, sondern durch Zersetzung des Superoxyds; seine Entstehung wurde auch beobachtet, als Benzoylsuperoxyd mit Quarzsand gemengt in ein erhitztes Rohr eingetragen wurde. — Erwärmt man 250 g *Toluol* mit 100 g Benzoylsuperoxyd, welche nach und nach eingetragen werden, auf dem Wasserbade, so entweichen 9 bis 9,5 Proc. Kohlensäure (auf Superoxyd berechnet). Nach dreistündigem Erwärmen wurde das Toluol abdestillirt, der Rückstand mit Natronlauge gekocht, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug andauernd mit Wasserdampf destillirt. Das mit Wasserdampf übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, destillirt und die Hauptmenge als bei 258 bis 262° destillirendes Oel erhalten, welches stark lichtbrechend ist und aromatisch riecht; specifisches Gewicht 18° = 1,0082. Analyse und Dampfdichte ergeben die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}$. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, lieferte der Kohlenwasserstoff neben Benzoësäure eine gegen 250° verkohlende, in Wasser schwer lösliche Säure, deren Silbersalz käsig, lichtbeständig und in Wasser ebenfalls schwer löslich ist. Der Kohlenwasserstoff wird als *Benzylidentolylen*, $C_6H_4-(-C_7H_6-CH_2-)$, aufgefaſst. Aus *m-Xylol* wurde auf gleiche Weise durch Oxydation mit Benzoylsuperoxyd ein bei 260 bis 270° siedender Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{16}$, vom specifischen Gewicht *d* 22° = 0,9984, gewonnen, welcher als *Dixylylen* bezeichnet wird.

Joh. Walter[1]) theilte die Beobachtung mit, daſs über *Natriumamid* geleitete *Bromäthyl*- oder *Brombenzol*dämpfe sich mit demselben unter Bildung von *Aminen* umsetzen, deren Vorhandensein durch die Carbylaminreaction nachgewiesen werde.

H. Ad. Landwehr[2]) hat im Eisenchlorid ein Reagens gefunden, durch welches das Vorhandensein der *Hydroxylgruppe* nachgewiesen werden kann. — Man nimmt etwa zwei Tropfen

---

1) J. pr. Chem. [2] 34, 132. — 2) Ber. 1886, 2726.

einer 10procentigen Eisenchloridlösung auf 60 ccm Wasser; von dieser Lösung giefst man 10 bis 20 ccm in eine kleine weifse Porcellanschale und setzt die zu prüfende Substanz im Ueberschufs zu. Die eintretende Färbung ist schwefelgelb. Es geben diese Reaction alle Oxysäuren und alle in Wasser löslichen Alkohole und Kohlenhydrate, deren eine grofse Anzahl geprüft wurde. — Die Reaction bleibt aus bei Aether, bei alkoholfreien Estern, bei Fettsäuren, Oxalsäure, Fumar- und Maleïnsäure.

Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach L. Pebal[1]) krystallisirt das *Ferrocyannatrium* nicht mit 12, sondern mit 10 Mol. Krystallwasser und hat daher die Zusammensetzung $Na_4(CN)_6Fe . 10H_2O$.

Th. Hiortdahl[2]) hat folgende krystallographische Beobachtungen gemacht. — *Ferrocyanwasserstoffsaures Methylamin*, $(CH_3NH_2)_4H_4Fe(CN)_6$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelbe Krystalle, die am Lichte blau werden; tetragonal: $a : c = 1 : 0{,}7889$; (111), (100); prismatisch nach (100); (111) : $(1\bar{1}1)$ = 63° 33′; (111) : $(1\bar{1}\bar{1})$ = 96° 30′; (111) : (100) = 58° 16′; optisch ist es einaxig, negativ. — *Ferrocyanwasserstoffsaures Piperidin*, $(C_5H_{10}NH)_4H_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$, ist ein leicht lösliches, hellgelbes, an der Luft beständiges Salz; triklin: $a : b : c = 0{,}6135 : 1 : 0{,}6081$; $\alpha = 83^\circ 53'$, $\beta = 90^\circ 36'$, $\gamma = 88^\circ 4'$; (100), (010), (111), $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(1\bar{3}1)$, (110), (011); nach (010) tafelförmig; häufige Zwillinge, Zwillingsebene (010); (010) : (110) = 59° 48′; $(0\bar{1}0)$: (100) = 87° 59′; (010) : $(11\bar{1})$ = 63° 58′; (010) : $(1\bar{1}\bar{1})$ = 68° 57′; $(11\bar{1})$: (110) = 40° 6′. Die Aehnlichkeit

---

[1]) Ann. Chem. 233, 165. — [2]) Zeitschr. Kryst. 11, 251.

dieses Salzes mit dem monoklinen Ferrocyankalium ergiebt sich, wenn man sie analog stellt; dann hat man für das letztere $a:b:c = 0,5731 : 1 : 0,5689$ und $\beta = 89^{0}31'$.

Nach Th. Salzer[1]) giebt eine concentrirte Chlorammoniumlösung, welche Chlorcalcium enthält, mit Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung; dieselbe enthält Cyan, Eisen, Calcium und Ammonium, ist also wohl *Ferrocyanammoniumcalcium*, $Fe(NH_4)_2CaCy_6$. Auch Magnesium-, nicht aber Baryumsalze verhalten sich ähnlich den Calciumsalzen.

Die Resultate einer von E. Mulder[2]) mitgetheilten Untersuchung über *Cyanbromid* sind folgende. Durch Erhitzen mit Aether läfst sich Cyanbromid nicht polymerisiren. Erhitzt man das letztere in geschlossener Röhre zuerst auf 130°, sodann auf 135°, so bildet sich eine amorphe, stark gefärbte Masse von der Zusammensetzung x CNBr. Durch andauerndes Erhitzen auf 135° entsteht eine geringe Menge eines nicht gefärbten, krystallisirten Körpers, welcher bei 200° noch nicht schmilzt und bei höherer Temperatur sublimirt. Bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt sich Bromcyan in geschlossener Röhre in Gegenwart einer geringen Menge Brom; das *polymere* Bromcyan ist amorph und schwach gelb gefärbt, es wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, unter Bildung von Brom, Cyansäure und Kohlensäure. Bei der Polymerisation vermuthet Mulder die Mitwirkung des Broms in der Weise, dafs es sich zunächst mit Cyanbromid vereinige, worauf die der Polymerisation vorhergehende Bildung dunkelgefärbter Tröpfchen hindeute; er schreibt der neuen Verbindung die Formel $N_3C_3 . 3Br . NCBr$ zu. Sie verändert sich mit der Zeit, indem ihre Beständigkeit gegen die Einwirkung von Wasser zunimmt.

Die Abhandlung von P. Klason[3]) über das Radical *Cyanur* und deren Verbindungen mit Halogenen ist schon[4]) nach einer an anderer Stelle erfolgten Veröffentlichung berücksichtigt. Hinzuzufügen ist, dafs dem aus Cyanurjodid durch Erhitzen entstehen-

---

[1]) Ber. 1886, 1697. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 84. — [3]) Journ. prakt. Chem. [2] 34, 152. — [4]) JB. f. 1885, 601; woselbst P. Claësson (wie im betreffenden Original) steht.

den *Paracyan oder Cyanur* nicht die Formel $(CN)_3$, sondern $(CN)_3 \equiv (CN)_3$ zuerkannt wird.

A. Senier[1]) hat die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehenden *Cyanursäuren*[2]) untersucht. Derselbe fand, dafs die *α-Cyanursäure* gewöhnliche Cyanursäure ist, dafs die gröfsere Löslichkeit jener im Alkohol durch das Anhaften minimaler Mengen fremder Körper bedingt ist, und dafs dieselben sowohl durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol als auch durch Ueberführung in das Baryumsalz entfernt werden können. 100 g Alkohol lösen bei 21 bis 24° 0,100 g Cyanursäure. — Die α-Cyanursäure enthält aus Wasser umkrystallisirt 2 Mol. Wasser wie gewöhnliche Cyanursäure. — Sowohl α-Cyanursäure als gewöhnliche Cyanursäure liefern bei Gegenwart von grofsem Ueberschufs an Ammoniak das *Silbersalz*, $C_3N_3(OAg)_2(ONH_4)H_2O$, bei Gegenwart von wenig Ammoniak das *Silbersalz*, $C_3N_3(OAg_3)H_2O$. — Derselbe erhielt aus α-Cyanursäure und gewöhnlicher Cyanursäure durch Zutropfen von Barytwasser zur siedenden Lösung der Säuren bis zur Trübung *Baryumsalze* von der Zusammensetzung $C_3N_3(Oba)(OH)_2 . H_2O$. Bei Anwendung gröfserer Mengen Barytwasser erhält man baryumreichere Salze. — Die vermeintlichen Unterschiede der beiden Säuren existiren daher nicht.

Derselbe[3]) hat auch die *β-Cyanursäure*[4]) untersucht und sie gleichfalls identisch mit *gewöhnlicher Cyanursäure* befunden. — Die aus Wasser wiederholt umkrystallisirte Säure gab beim Erhitzen Cyansäure, wie gewöhnliche Cyanursäure, die nicht weiter gereinigten Präparate der β-Cyanursäure indessen nicht. — Mit Phosphorpentachlorid giebt die β-Cyanursäure Cyanurchlorid. — Das in warmer, concentrirter Natronlauge schwer lösliche, für Cyanursäure charakteristische Natronsalz beobachtete Derselbe auch bei der β-Cyanursäure. — Gereinigte β-Cyanursäure enthält wie gewöhnliche Cyanursäure 2 Mol. Wasser, welche dieselbe unter 120° verliert. — Die gröfsere Löslichkeit der β-Cyanur-

---

[1]) Ber. 1886, 1646; Chem. Soc. J. 49, 693. — [2]) Herzig, JB. f. 1878, 334. — [3]) Ber. 1886, 2022; Chem. Soc. J. 49, 743. — [4]) JB. f. 1878, 335.

säure nimmt ab, je reiner sie wird; sie ist durch eine Verunreinigung bedingt. — Auch das Baryumsalz, $C_3N_3(OH)_2Oba.H_2O$, konnte aus der β-Cyanursäure dargestellt werden.

A. W. Hofmann[1]) hat neue Untersuchungen über die *Cyanursäureäther* mitgetheilt. — *Normaler Trimethylcyanursäureäther*, $(CN)_3(OCH_3)_3$, wurde dargestellt durch Eintragen von *Cyanurchlorid*, (1 Mol.) in eine Lösung von Natrium (3 At.) in der 10- bis 15fachen Menge absoluten Methylalkohols; die vom Kochsalz filtrirte Lösung wird bei möglichst niederer Temperatur verdampft. Zur Entfernung von Natriumalkoholat nimmt man aus dem Rückstande den Cyanuräther mit Aether auf und gewinnt auch aus dem Kochsalz noch erhebliche Mengen desselben durch Extraction mit Aether. Aus siedendem Wasser krystallisirt, schmilzt der Aether bei 135°; er siedet bei 265° unter geringer Zersetzung; bei längerem Kochen findet die Umwandlung in den Isoäther vom Siedepunkt 274° statt. Der normale Aether löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und wird durch Ammoniak unverändert gefällt. Mit Salzsäure gekocht, zerfällt er in Chlormethyl und Cyanursäure; diese Spaltung bewirkt auch Kochen mit Alkalien. — A. Fock untersuchte das *Cyanurchlorid* krystallographisch; es ist monosymmetrisch: $a : b : c = 1{,}0176 : 1 : 1{,}5010$; $\beta = 83^\circ 50'$. Beobachtete Flächen (001), (110), (011), ($\bar{1}$01); dieselben sind anfangs glänzend, werden indessen bald trübe. Beobachtete Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 90° 40'; (001) : (110) = 85° 40'; (001) : ($\bar{1}$01) = 60° 9'; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 55° 24'; (011) : (001) = 56° 10'; (001) : (110) = 50° 53'; (011) : ($\bar{1}$10) = 56° 32'; (011):($\bar{1}$01) = 73° 56'. Spaltbarkeit vollkommen nach ($\bar{1}$01). Ebene der optischen Axen $\perp$ zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie wenig geneigt gegen die Normale zur Fläche ($\bar{1}$01); $2E = 28^\circ 0'$ für Natriumlicht. Dispersion der optischen Axen gering, $\rho < v$. Horizontale Dispersion nicht merklich. — *Normales Trimethylcyanurat* krystallisirt aus Aether rhombisch. Beobachtete Formen: (110), (010), (001); 110 : 1$\bar{1}$0 = 59° 30' bis 60° 30'; spaltbar nach (001);

[1]) Ber. 1886, 2061.

optische Axenebene (010); erste Mittellinie = Axe c; optischer Axenwinkel $2E = 14^\circ 45'$; für Natriumlicht, Dispersion $\varrho < v$. — *Normales Trimethylsulfocyanurat* (Schmelzpunkt 189°) krystallisirt aus Eisessig hexagonal. Beobachtete Formen (0001) und $(10\bar{1}0)$; spaltbar nach (0001). Die Aehnlichkeit der Krystallform bei Trimethylcyanurat und Trimethylsulfocyanurat kann als Beweis dafür angesehen werden, dafs die beiden Körper eine analoge Constitution besitzen. — *Trimethylisocyanurat*, Schmelzpunkt 176°, krystallisirt aus Alkohol monosymmetrisch: $a : b : c = 1,1606 : 1 : 0,6092$; $\beta = 69^\circ 34'$; beobachtete Formen: (010), (100), (110), (210), (011); Winkel: $(110):(110) = 94^\circ 48'$; $(011):(0\bar{1}1) = 59^\circ 26'$; $(100):(011) = 72^\circ 21'$; $(110):(011) = 55^\circ 20'$; $(\bar{1}10):(011) = 81^\circ 10'$; $(100):(210) = 28^\circ 37'$; $(011):(\bar{2}10) = 91^\circ 28'$. Durch partielle Verseifung des Trimethylcyanursäureäthers entsteht *normale Dimethylcyanursäure*, $(CN)_3(OCH_3)_2OH$; zu deren Darstellung trägt man 15 g Trimethyläther in eine Lösung von 2 g Natrium in 15 g absolutem Methylalkohol und erhitzt die Mischung im geschlossenen Rohre $1^1/_2$ Stunden auf 100°. Das ausgeschiedene, durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigte *dimethylcyanursaure Natrium*, $(CN)_3(OCH_3)_2ONa$, liefert, in wenig Wasser gelöst, auf Zusatz von Essigsäure die Dimethylcyanursäure in kleinen sechsseitigen Blättchen. Dieselbe kann aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt werden; beim Eindampfen der Lösungen findet Zersetzung statt unter Bildung von Cyanursäure. In Aether ist die Säure unlöslich; in verdünntem Ammoniak ist sie leicht und unverändert löslich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kupfersulfat eingedampft ein rosarothes Kupfersalz. Die Lösung des Natriumsalzes liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag des Silbersalzes. Die Säure schmilzt unter Zersetzung zwischen 160 und 180°. — *Dimethylcyanursäure* entsteht auch durch Kochen des Trimethyläthers mit Barythydrat und aufserdem aus *Trimethylsulfocyanurat*, indem man 3 g desselben (1 Mol.) mit einer Lösung von 1,3 g Natrium (4 At.) in 15 g Methylalkohol $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade digerirt; beim Erkalten scheiden sich verfilzte Nadeln des dimethylcyanursauren Natriums aus. Daneben entsteht Natriummethylmercaptan und etwas freies Methylmercaptan. Das wahr-

scheinlich hier als Zwischenproduct gebildete Trimethylcyanurat konnte nicht gefafst werden. Dimethylcyanursäure entsteht auch bei der Darstellung des Trimethyläthers aus Cyanurchlorid und Natriummethylat, unter Anwendung einer grofsen Menge des letzteren. — Wird die Dimethylcyanursäure im Oelbade langsam erwärmt, so erweicht sie bei 165 bis 170°; wenige Grade höher findet lebhafte Reaction unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung statt; das Reactionsproduct löst sich in kaltem Ammoniak zum gröfsten Theil auf, während *Trimethylisocyanurat* vom Schmelzpunkt 175° zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällen Säuren die *Dimethylisocyanursäure* [1]) vom Schmelzpunkt 222°. Diese Säure entsteht auch im Kleinen durch Einwirkung von Jodmethyl auf cyanursaures Silber und, analog der als Diäthylisocyanursäure zu bezeichnenden Verbindung [2]), durch langsames Erhitzen von *Methylharnstoff* in einer Retorte, bis eine Probe des Retorteninhalts krystallinisch erstarrt. Das zuerst zähflüssige Destillat und der Destillationsrückstand liefern aus Alkohol krystallisirt die Säure vom Schmelzpunkt 222°; auf diese Weise erhält man bis 40 Proc. der theoretischen Ausbeute. Nach Fock krystallisirt Dimethylisocyanursäure monosymmetrisch, aus Wasser in dünnen Blättchen nach der Basis, welche nach der Orthodiagonale verlängert sind; $a : c = 76^{0} 30'$; optische Axenebene ist die Symmetrieebene; erste Mittellinie fast normal zur Basis. Scheinbarer Axenwinkel circa 80°. — Ein *Silbersalz*, $C_3Ag(CH_3)_2N_3O_3 . {}^1/_2 H_2O$, *der Dimethylisocyanursäure* erhält man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat; bei 120° wird es wasserfrei. — Läfst man den Trimethylcyanursäureäther mit Ammoniak einige Tage stehen, so bildet sich der *Dimethyläther der normalen Amidocyanursäure* [3]), $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2$, welcher bei 217 bis 220° schmilzt (frühere Beobachtung 212°). Die Lösung dieses Aethers in verdünnter Salpetersäure giebt mit Silbernitrat das aus siedendem Wasser in vierseitigen Platten krystallisirende *Silbersalz*, $(CN)_3(OCH_3)_2NH_2 . AgNO_3$. In Salz-

---

[1]) JB. f. 1881, 663 (Dimethylcyanursäure). — [2]) JB. f. 1856, 700. — [3]) JB. f. 1870, 408.

säure gelöst, giebt Platinchlorid Blättchen des in Wasser ziemlich löslichen, in Alkohol und Aether weniger löslichen *Platinsalzes*, $2[(CN)_3(OCH_3)_2NH_2 . HCl] . PtCl_4$. Das Goldsalz fällt ölig aus und erstarrt krystallinisch. Schmilzt man den Aether, so erleidet er unter bedeutender Wärmeabgabe eine Umwandlung in die *isomere* Verbindung, welche unlöslich ist in Salzsäure und durch Natronlauge in der Wärme gespalten wird in Ammoniak, Methylamin und Carbonat. — *Normales Triäthylcyanurat* [1]), wie die Methylverbindung (aus 9 g Natrium in absolutem Alkohol und 25 g Cyanurchlorid) dargestellt, schmilzt bei 29 bis 30° und destillirt unzersetzt bei etwa 270°. Nach zweistündigem Kochen ist es in die bei 95° schmelzende Isoverbindung umgewandelt. — Normales Triäthylcyanurat entsteht auch beim $1^1/_4$ stündigen Kochen des Trimethylcyanurats (10 g) mit Natrium (4 g) in 50 bis 60 g absolutem Alkohol; und ebenfalls aus Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) und Natriumalkoholat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung bei kurzem Kochen. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung findet Bildung der Diäthylcyanursäure statt. — *Isotriäthylcyanurat* (Schmelzpunkt 95°) krystallisirt nach Fock rhombisch: $a : b : c = 0,9719 : 1 : 0,9325$. Beobachtete Formen: (010), (110), (210), (011), (012), (101). Beobachtete Winkel: $(110) : (1\bar{1}0) = 88^0 22'$; $(011) : (0\bar{1}1) = 86^0$; $(210) : (2\bar{1}0) = 51^0 47'$; $(012) : (0\bar{1}2) = 49^0 54'$; $(101) : (\bar{1}01) = 87^0 37'$; $(011) : (110) = 61^0 35'$; $(011) : (210) = 72^0 31'$; $(012) : (110) = 73^0 15'$; $(012) : (210) = 79^0 26'$; $(101) : (110) = 60^0 24'$; $(101) : (210) = 51^0 36'$; Spaltbarkeit nach (010); optische Axenebene (001); erste Mittellinie = Axe b; $2E$ = ca. 60°; Dispersion $\varrho > v$. — *Normale Diäthylcyanursäure*, $(CN)_3(OC_2H_5)_2OH$, [2]) wurde gewonnen aus dem Triäthyläther durch längeres Kochen mit Barythydrat, oder leichter aus Trimethylcyanurat oder Trimethylsulfocyanurat durch Einwirkung von Natriumäthylat (siehe oben); sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether, aus Wasser krystallisirt sie in dicken Tafeln. Durch Alkalien wird sie in der Wärme zersetzt. Das *Silbersalz* ist

---

[1]) JB. f. 1883, 472; f. 1884, 477; f. 1885, 603; dieser JB. S. 525. — [2]) JB. f. 1885, 604, 606.

gelatinös; mit ammoniakalischer Kupferlösung entsteht ein rosafarbiges Kupfersalz. (Mulder erhielt dieses nicht.) Der Schmelzpunkt der Säure variirt zwischen 160 bis 180°, sie erleidet in der Wärme eine Umwandlung in die *Diäthylisocyanursäure* [1]) (Schmelzpunkt 175°) und zugleich entsteht etwas Triäthylisoäther (Schmelzpunkt 95°) neben Aethylcyanat. Nach Fock krystallisirt die *Isodiäthylcyanursäure* in kleinen Nadeln hexagonal-rhomboëdrisch, tetartoëdrisch: $a : c = 1 : 0,6271$. Beobachtete Formen: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10.\bar{9}.\bar{1}.4)$. Beobachtete Winkel: $(1.9.\overline{10}.4) : (10.\bar{9}.\bar{1}.4) = 81^0 31'$; $(11\bar{2}0) : (1.9.\overline{10}.4) = 42^0 10'$; $(2\bar{1}\bar{1}0) : (1.9.\overline{10}.4) = 75^0 40'$; $(\bar{1}2\bar{1}0) : (1.9.\overline{10}.4) = 60^0 29'$. — *Diäthyläther der normalen Amidocyanursäure*, $(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2$ [2]), aus Triäthylcyanurat und Ammoniak, bildet zarte, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 97°; er verhält sich wie die analoge Methylverbindung. Fällt man die wässerige Lösung des Amidoäthers mit Silbernitrat, löst die Fällung in Alkohol und schlägt sie sodann mit Aether nieder, so entsteht die bei 175 bis 177° schmelzende *Silbernitratverbindung* $(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2 . AgNO_3$. Die Lösung des Aethers in Salpetersäure giebt mit Silbernitrat eine Fällung, welche aus Wasser krystallisirt, schon bei etwa 100° schmilzt und die Zusammensetzung $2[(CN)_3(OC_2H_5)_2NH_2] . AgNO_3$ hat. — Ammoniak wirkt unter Druck in der Wärme auf den Diäthyläther der Amidocyanursäure unter Bildung des Melamins. Ein Zwischenproduct, der *Aethyläther der Diamidocyanursäure*, $(CN)_3(OC_2H_5)(NH_2)_2$, wurde erhalten durch längeres Stehen des Diäthyläthers mit concentrirtem Ammoniak; es hatten sich Krystalle vom Schmelzpunkt 190 bis 200° abgesetzt. Eine Silbernitratverbindung des Aethyläthers bildet feine Nadeln. Ein Platinsalz, welches durch Wasser zerlegt wird, entsteht beim Verdunsten der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung über Schwefelsäure. — Aus Cyanurchlorid und Natriumpropylat entsteht das *normale Tripropylcyanurat*; ein schweres, dickes, bei 0° erstarrendes Oel. Dasselbe ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig; unter einem solchen von 76 mm siedet es bei

---

[1]) JB. f. 1856, 700; f. 1858, 239. — [2]) JB. f. 1870, 408.

220°. Längere Zeit gekocht, geht es in die Isoverbindung über. *Normales Triamylcyanurat*, aus Natriumamylat und Cyanurchlorid, wurde nur als schweres, nicht unzersetzt destillirendes Oel erhalten. *Triphenylcyanurat* [1]) stellt, aus Natriumphenylat und Cyanurchlorid erhalten, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 224° vor; es destillirt beinahe unzersetzt, eine Umwandlung in das Isocyanurat durch Einwirkung der Wärme gelang nicht. Auch gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Mit Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt es in Phenol und Cyanursäure.

A. W. Hofmann [2]) vertritt Seine früher geäufserte [3]) Ansicht über die Constitution der *Cyanursäure* und des *Melamins* gegenüber der Auffassung von Rathke [4]). Die von Letzterem angeführte Bildung des *Thiammelins* aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff findet nach Ihm ihren ungezwungenen Ausdruck in der Gleichung $(NH_2)\overline{C{=}N{-}C(NH_2){=}N} + HS{-}CN = (NH_2)\overline{C{=}N{-}C(NH_2){=}N{-}C(SH){=}N}$. Die von Rathke ebenfalls erwähnte Bildung der *Melanurensäure* aus Dicyandiamid, Kohlensäure und Ammoniak bietet einer Erklärung Schwierigkeiten, indessen ist nach Hofmann die Frage nach der Identität jener Säure mit der auf anderem Wege erhaltenen Melanurensäure noch offen. — Das *chlorirte Methylisocyanurat* [5]) wird am besten durch Erhitzen des Trimethylisocyanurats (3 g) mit Phosphorpentachlorid (12 g) im Rohr während sechs bis acht Stunden auf 220 bis 230° gewonnen; nach Absaugen des gleichzeitig gebildeten Phosphortrichlorids und einem in demselben gelösten, widerlich riechenden zähen Harz bleibt jene Verbindung zurück und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Vollkommen rein bildet sie sechsseitige Blättchen vom Schmelzpunkt 184° (frühere Beobachtung 164°). Sie ist in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol leicht löslich, dagegen schwer löslich in Ligroin und Wasser. Sie destillirt unzersetzt weit über 300°. — Erhitzt man das chorirte Methylisocyanurat mit

---

[1]) Dieser JB. S. 525. — [2]) Ber. 1886, 2084; Berl. Akad. Ber. 1886, 925. — [3]) JB. f. 1885, 635. — [4]) JB. f. 1885, 632 f. — [5]) JB. f. 1885, 636.

Wasser auf 100°, so entsteht Salzsäure, *Methaldehyd* und *Cyanursäure*, $(CONCH_2Cl)_3 + 3H_2O = 3HCl + 3CH_2O + (CNOH)_3$; um die Bildung der letzteren zu deuten, mufs man eine Umlagerung annehmen, wenn sie als die normale Säure aufgefafst wird. Ammoniak bewirkt dieselbe Spaltung bei 100°; der Methaldehyd wird zugleich in *Hexamethylentetramin* [1]) übergeführt. Mit Anilin findet bei gelindem Erwärmen eine äufserst heftige Reaction statt, ohne krystallisirende Producte zu liefern. Durch concentrirte Salpetersäure oder Permanganat in alkalischer Lösung wird Trimethylisocyanurat oxydirt zu *Dimethylisocyanursäure*. — Während Hofmann [2]) durch Umsetzung des Silbercyanurats mit Jodmethyl nur Trimethylisocyanurat erhielt, theilte Ponomareff [3]) mit, dafs Er die Entstehung auch des normalen Aethers beobachtete, welchen Er durch die Quecksilberchloridverbindung reinigte und welcher mit Alkali geschmolzen kein Methylamin gab. Der darauf von Hofmann wiederholte Versuch führte zu der Beobachtung, dafs auch das *Trimethylisocyanurat* mit *Quecksilberchlorid* eine Verbindung $(CO)_3(NCH_3)_3 . HgCl_2$ eingeht; dieselbe bildet lange, prismatische Krystalle und fällt beim Mischen der wässerigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Isoäther aus. Die Quecksilberverbindung des Isoäthers ist leichter löslich als die des normalen Aethers; 100 g Wasser von 15° lösen 2,68 g der ersteren und 0,95 der letzteren. — Um die Constitution der *Dimethyl- und Diäthylisocyanursäure* festzustellen, hat Hofmann die Silbersalze derselben mit Jodalkylen behandelt und die entstehenden Aether untersucht. Dimethylcyanursaures Silber gab durch Umsetzung mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nur Trimethylisocyanurat. Der Schlufs, dafs danach die Säure eine Imidverbindung sei, ist unsicher, weil die normalen Methylcyanursäureäther sehr leicht in die Isoäther übergehen. Der Versuch mit dem diäthylisocyanursauren Silber und Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur gab neben *Triäthylisocyanurat* eine dickflüssige Mutterlauge von der Zusammensetzung eines Triäthyläthers. Um das Vorhanden-

[1]) JB. f. 1867, 500; f. 1875, 463; f. 1884, 1024 (Hexamethylenamin). — [2]) JB. f. 1885, 635. — [3]) Daselbst, 602 f.

sein eines asymmetrischen Aethers in derselben festzustellen, wurde sie, welche in Ammoniak unlöslich war, mit Salzsäure auf 100° erhitzt; es entstand derart neben Triäthylcyanurat *Diäthylisocyanursäure*, woraus sich auf das Vorliegen eines *asymmetrischen Triäthyläthers* schliefsen liefs. Die Constitution desselben und der Diäthylisocyanursäure wäre dann durch folgende Formeln auszudrücken: $[CH_3\dot{N}-C(OCH_3)=N-]=[-CO-N(CH_3)-CO-]$ und $[CH_3\dot{N}-C(OH)=N-]=[-CO-N(CH_3)-CO-]$.

Von P. Klason [1]) wurde eine Untersuchung über *Cyanursäure, Di- und Trithiocyanursäure* veröffentlicht. — *Trithiocyanursäure* [2]) stellt Derselbe dar durch Eintragen von gepulvertem Cyanurchlorid (1 Mol.) in eine concentrirte wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat; anfangs wird gelinde erwärmt, dann verläuft die Reaction gleichmäfsig weiter. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat reagirt kaum mit Cyanurchlorid, selbst nicht bei 140°. Die Säure fällt aus verdünnter Lösung des Kaliumsalzes in gelblichen, kleinen Prismen, aus concentrirter Lösung amorph aus; sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser spurenweise in Rhodanwasserstoff, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° giebt sie Cyanursäure, durch Permanganat und Salpetersäure wird sie ebenfalls in diese verwandelt. Die Säure selbst giebt keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber die Lösung des Kaliumsalzes, welche mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung einen weifsen Niederschlag und auch in verdünnter Lösung eine gelbe Lösung giebt. Bei andauerndem Erhitzen der Säure im siedenden Quecksilberbade entweicht neben wenig Rhodanwasserstoff Schwefelkohlenstoff und es bleibt eine pulverförmige grüne Masse, das *Melem* [3]), $C_6H_6N_{10}$, zurück; $4(CNSH)_3 = 6CO_2 + 2NH_3 + C_6H_6N_{10}$. — Folgende Salze der Trithiocyanursäure wurden untersucht. *Tertiäres Kaliumsalz*, $K_3S_3(SN)_3 . 3H_2O$, fällt aus alkoholischer Lösung als Oel, wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol krystallinisch, schmilzt bei 350° und giebt beim Schmelzen Rhodankalium. *Primäres Kaliumsalz*, $3[KH_2S_3(CN)_3 . 2H_2O].(HS)_3(CN)_3$, kry-

---

[1]) J. pr. Chem. [2], 33, 116. — [2]) JB. f. 1885, 614. — [3]) Siehe Klason diesen JB. S. 541.

stallisirt in Prismen, wenn das tertiäre Salz in Lösung mit einer Säure versetzt wird, bis die anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet; es wird durch Wasser zersetzt. *Secundäres Baryumsalz*, $BaHS_3(CN)_3 . 3H_2O$, krystallisirt in gelben, glänzenden Krystallen aus der mit Chlorbaryum versetzten Lösung des Ammoniaksalzes; es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich. *Secundäres Strontiumsalz*, $SrHS_3(CN)_3 . 5H_2O$, ist leichter löslich in Wasser; es bildet grofse Krystalle. *Secundäres Calciumsalz*, $CaHS_3(CN)_3 . 5H_2O$, bildet leicht lösliche, gelbliche Prismen. Die *Blei- und Silbersalze* sind eigelb, ohne constante Zusammensetzung. *Methylthiocyanurat* aus Cyanurchlorid und Natriumthiomethyl hat die von Hofmann beobachteten Eigenschaften[1]). *Aethylthiocyanurat*, auf analoge Weise dargestellt, bildet grofse, farb- und geruchlose Tafeln vom Schmelzpunkt 27°; es ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und destillirt fast unzersetzt bei etwa 350°. *Amyltrithiocyanurat* ist ein Oel; *Phenyltrithiocyanurat* krystallisirt aus Eisessig in Prismen vom Schmelzpunkt 97°; *p-Tolyltrithiocyanurat* in Krystallen vom Schmelzpunkt 114°. Sämmtliche Aether werden bei 140° durch Salzsäure gespalten in Cyanursäure und Sulfhydrate. — *Cyanurdisulfid*, $(CN)_3S_6(CN)_3$, entsteht bei der Einwirkung von Jod (3 At.) auf in Ammoniumcarbonat gelöste Trithiocyanursäure (1 Mol.); mit Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff. — Aus dem *tertiären Kaliumsalz der Trithiocyanursäure* (1 Mol.) und *monochloressigsaurem Kalium* (3 Mol.) entsteht in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die *Cyanurtrithioglycolsäure*[2]) oder *Rhodanuressigsäure*, $(CN)_3(SCH_2COOH)_3$. — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der äquivalenten Menge concentrirter Salzsäure und läfst, nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorkaliums, bei 30 bis 40° abdunsten, so entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelverbindungen; es entsteht Persulfocyansäure und schliefslich bleibt eine dickflüssige, braungelbe Masse, welche in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum eine allmähliche Ausscheidung von *dithiocyanur-*

---

[1]) JB. f. 1880, 403; f. 1885, 614. — [2]) JB. f. 1865, 347; 1881, 675.

saurem Baryum in geringer Menge liefert. *Dithiocyanursäure*, $(CN)_3OH(SH)_2 . H_2O$, ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt in Schuppen; das Krystallwasser verliert sie bei 100° und im Vacuum. Sie ist löslich in Alkalien und Ammoniak; durch Salzsäure wird sie bei 130° zerlegt, durch Permanganat und Salpetersäure in Cyanursäure übergeführt. Die Säure sublimirt; auf 360° erhitzt, liefert sie Schwefelkohlenstoff und einen melamartigen Körper. Das *primäre Kaliumsalz*, $KH_2S_2O(CN)_3$, krystallisirt in glänzenden mikroskopischen Prismen. Das *secundäre Baryumsalz*, $BaHS_2O(CN)_3 . 2H_2O$, ist in Wasser schwer löslich. Mit Bleiacetat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt die Lösung des Kaliumsalzes amorphe Fällungen. — Durch Einwirkung von Jod auf Dithiocyanursäure in kalter, wässeriger Lösung entsteht das unbeständige *Oxycyanurdisulfid*, $HO(CN)_3S_4(CN)_3OH$, ein weifses, aus glänzenden Krystallen bestehendes Pulver. — An die Bemerkung, dafs auch die vorstehenden Beobachtungen die Auffassung der Cyanursäure als Hydroxylverbindung berechtigen, knüpft Klason eine Discussion über die Constitution des *Dicyandiamids* an, welche Er durch die Formel $NH_2-C=N-C(NH_2)=N$ (mit Bindung zwischen C und N) ausdrückt. — Nach Ihm liegt in dem *Cyamelid* die *Isocyanursäure* vor. *Cyansäure* und *Thiocyansäure* sind als Nitrile vorhanden bei Gegenwart von Wasser, Alkohol und Aether, mit welchen sie lose Verbindungen eingehen; im freien Zustande dagegen existiren sie als Imide. In concentrirten Lösungen, besonders bei höheren Temperaturen, hat man beide Verbindungen, Nitrile und Imide, neben einander wegen der stattfindenden Dissociation. Dasselbe ist bei den Dicyanverbindungen der Fall, und bei diesen ist der Uebergang der Formen in einander wegen der gröfseren physikalischen Unterschiede derselben leichter zu beobachten. Bei den Tricyanverbindungen verläuft der Uebergang viel schwieriger. Nähere Mittheilungen über diese äufserst interessanten Verhältnisse sind in Aussicht gestellt. — *Cyansäure* polymerisirt sich in ätherischer Lösung zu *Cyanursäure*; eine gut gekühlte Lösung von Kaliumcyanat wurde mit Aether übergossen und vorsichtig Salzsäure unter Umschütteln zugesetzt. Der Aether nimmt Cyan-

säure auf und bindet dieselbe; beim Verdunsten derselben entstehen Cyanursäure und nur Spuren von Cyamelid. — Klason fand ferner, dafs *Methylcyanurat*, aus Cyanurchlorid und Natriummethylat gewonnen, identisch ist mit dem durch Polymerisation entstehenden [1]) Aether. Das analog dargestellte *Aethylcyanurat* vom Schmelzpunkt 29° siedet unzersetzt bei etwa 275°. Er vermuthet, dafs eine Verunreinigung des Aethers die Beobachtung Mulder's [2]), nach welcher eine Umwandlung des normalen Aethers in den Isoäther bei 250° stattfinden soll, bedinge. — *Amylcyanurat*, aus Cyanurchlorid und Natriumamylat erhalten, ist ein dickflüssiges, farb- und geruchloses Oel, welches bei — 18° nicht fest wird und gröfstentheils unzersetzt über 360° destillirt; es entsteht dabei etwas Amylisocyanat, aber kein Isocyanurat. Hofmann's Amylverbindung [3]) ist nicht mit der vorliegenden identisch. *Phenylcyanurat*, aus dem Chlorid gewonnen, ist identisch mit der durch Polymerisation entstehenden Verbindung [4]); auch dieses erleidet erhitzt keine Umwandlung in die Isoverbindung.

Nach A. Senier [5]) setzt sich *Cyanurchlorid* mit *Natriumacetat*, wenn diese Verbindungen im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 100° erhitzt werden, zum Theil im Sinne der Gleichung $(CNCl)_3 + 3 CH_3COONa = (CNONa)_3 + 3 CH_3COCl$ um, es entstehen *Acetylchlorid* und cyanursaures Natrium. Mit Silberacetat wurde keine Umsetzung beobachtet; *Natriumformiat* dagegen wirkt analog: $(CNCl)_3 + 3 HCOONa = (CNONa)_3 + 3 CO + 3 HCl$; das in erster Linie gebildete Formylchlorid wird indessen zersetzt in Kohlenoxyd und Salzsäure. Auch *Natriumbenzoat* wirkt analog, und zwar entstehen 88 Proc. der theoretischen Menge Benzyolchlorid. Cyanurchlorid und *Benzamid* geben, mehrere Stunden auf 100° erhitzt, Cyanursäure und *Benzonitril*, entsprechend der Gleichung $(CNCl)_3 + 3 C_6H_5CONH_2 = (CNOH)_3 + 3 C_6H_5CN + 3 HCl$. — Analog dem Triacetylcyanurat entsteht aus *Silbercyanurat* und *Benzoylchlorid*, wenn dieselben in berechneter Menge acht bis zehn Stunden auf 100° erhitzt werden,

---

[1]) JB. f. 1870, 407. — [2]) JB. f. 1883, 472. — [3]) JB. f. 1870, 409. — [4]) JB. f. 1885, 607. — [5]) Ber. 1886, 310; Chem. Soc. J. 49, 311.

Tribenzoylcyanurat, $(CNOCOC_6H_5)_3$. Zur Reindarstellung desselben wurde das Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, aus diesem unkrystallisirt und in farblosen Nadeln erhalten. Dieselben sind in Chloroform schwer löslich, in Aether unlöslich, sie zersetzen sich beim Erhitzen und geben mit Wasser gekocht oder im Rohr erhitzt Cyanursäure und Benzoësäure. Eine Umsetzung des Melamins mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ebenso des Cyanurchlorids mit Silbercyanurat und Melamin wurde nicht beobachtet.

E. Mulder [1]) bestimmte in dem Einwirkungsproduct von *Cyanchlorid* auf *Natriumalkoholat* die Menge des *Cyanursäure-Aethyläthers* nach verschiedenen Methoden: durch Fällung mit Brom oder mit Quecksilberchlorid, durch Verseifung mit Natriumcarbonat und Chlorwasserstoffsäure. Seine Beobachtungen ergeben, dafs die Menge des Cyanursäureäthers sich bei längerem Stehen der in Reaction tretenden Verbindungen vermehrt, woraus Er auf das Vorhandensein von Cyansäureäther in dem Rohproduct schliefst. Cyanursäureäthyläther absorbirt 1 und 2 Mol. Chlorwasserstoff und scheint dabei in Diäthylcyanursäure und Aethylcyanursäure überzugehen; ebenso absorbirt Diäthylcyanursäure 1 Mol. Chlorwasserstoff und geht in Aethylcyanursäure über. Cyanursäureäthyläther ist sehr leicht löslich in Jodäthyl; er wird auch durch stark verdünntes Ammoniak in *Amidocyanursäure-Aethyläther* [2]) verwandelt.

M. Striegler [3]) hat die *Melanurensäure* [4]) untersucht. Dieselbe wurde aus *Melam* [5]) gewonnen und letzteres durch Erhitzen von Rhodanammonium (400 g) im hessischen Tiegel während vier Stunden, bis die Masse gelb geworden und sie keine flüchtigen Producte mehr entwickelte, dargestellt. 100 g rohes Melam wurden in einem grofsen Kolben nach und nach mit 300 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, sodann im Sandbade erhitzt und die bei etwa 190° stattfindende Reaction circa fünf Minuten unterhalten;

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 99. — [2]) JB. f. 1870, 408. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 161. — [4]) JB. f. 1885, 621. — [5]) Siehe Klason, diesen JB. S. 541.

nach dem Erkalten wurde die Lösung in 1 Liter Wasser gegossen, worauf das Sulfat der Melanurensäure auskrystallisirt. Dieses wird durch Kochen mit concentrirtem Ammoniak in das *neutrale Ammoniumsalz der Melanurensäure*, $C_6N_8H_6(NH_4)_2O_4 . 5H_2O$, (verfilzten Nadeln) übergeführt, welche an der Luft unter Abgabe von Ammoniak und Wasser zu einem Pulver zerfallen und bei 100° getrocknet reine *Melanurensäure* liefern. Aus 400 g Rhodanammonium erhält man 100 g Melam und aus diesem 40 g Melanurensäure. Die letztere ist in Wasser wenig, in anderen üblichen Lösungsmitteln gar nicht löslich. In Säuren und Alkalien ist sie löslich und wird durch Kochen mit denselben zersetzt in Ammoniak und Cyanursäure; es wird ihr die Molekularformel $C_6N_8H_8O_4$ zuerkannt. Das *Sulfat der Melanurensäure*, $C_6N_8H_8O_4 . H_2SO_4 . 3H_2O$, bildet gelbliche, warzige Krystallaggregate; es wird durch Wasser und bei 100° zersetzt, indem es Schwefelsäure verliert. Das *Nitrat*, $C_6N_8H_8O_4 . 2HNO_3$, ist nur in concentrirter salpetersaurer Lösung beständig; es bildet feine, perlmutterartig glänzende Blättchen. Das *Chlorhydrat*, $C_6N_8H_8O_4 . 2HCl$, krystallisirt aus starker Salzsäure in Nadeln oder kugeligen Aggregaten; es verliert die Salzsäure bei 100°. Neutrale Salze, $C_6N_8H_6M_2O_4$, der Melanurensäure entstehen durch Lösen derselben in den betreffenden Basen; saure Salze bilden sich durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Alkalisalze; durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak wird das saure Ammoniumsalz und durch Lösen des melanurensauren Silbers in Ammoniak das saure Silbersalz erhalten. *Neutrales melanurensaures Natrium*, $C_6N_8H_6Na_2O_4 . 6H_2O$, ist leicht löslich in Wasser. *Saures melanurensaures Natrium*, $C_6N_8H_3NaO_4 . 5H_2O$ in Nadeln, $C_6N_8H_7NaO_4 . 2H_2O$ in glänzenden Blättchen krystallisirend, ist in Wasser nicht löslich und wird durch dasselbe zum Theil zersetzt. *Neutrales melanurensaures Kalium*, $C_6N_8H_6K_2O_4$, bildet rhombische Pyramiden und löst sich leicht in Wasser. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6N_8H_3KO_4$, krystallisirt in Nadeln und wird durch Wasser zersetzt. Das *neutrale Ammoniumsalz* ist sehr unbeständig; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in das *saure Ammoniumsalz*, $C_6N_8H_3(NH_4)O_4 . 1^1/_2H_2O$, welches rhombische Krystall-



blättchen bildet. Das *Calciumsalz*, $C_6N_8H_6CaO_4$, besteht aus in Wasser unlöslichen Prismen oder Nadeln, deren Krystallwasser (7 bis 8 Mol.) bei 150° entweicht. Das *Baryumsalz*, $C_6N_8H_6BaO_4 . 2^1/_2 H_2O$, wird in schwer löslichen Nadeln oder Blättchen erhalten, welche bei 150° wasserfrei werden. Die Lösung des Natriumsalzes giebt Fällungen mit Eisenoxydul und Eisenoxyd, mit Blei-, Quecksilber-, Zink- und Zinnsalzen. Das *Kupfersalz*, $C_6N_8H_6CuO_4$, ist ein hellgrünes Pulver. Das *Nickelsalz* hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_6N_8H_6NiO_4 . 2H_2O$. Das *Kobaltsalz*, $C_6N_8H_6CoO_4$, ist ein ultramarinblaues Pulver. Das *neutrale Silbersalz*, $C_6N_8H_6Ag_2O_4 . H_2O$, fällt aus der Lösung des Natriumsalzes voluminös und wird in der Wärme krystallinisch; das Krystallwasser entweicht nicht bei 120°. Das *saure Silbersalz* krystallisirt stark aus ammoniakalischer Lösung der Säure in Krusten und entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_6N_8H_7AgO_4 . 1^1/_2 H_2O$. — Ein Aether der Melanurensäure konnte auf keine Weise gewonnen werden. — Melanurensäure mit Phosphorpentachlorid giebt *Cyanurchlorid* (Schmelzpunkt 144°). Die Einwirkung von Halogenen, Jodwasserstoff, Reductionsmitteln, Natriumalkoholat, Phenolnatrium und Phenylhydrazin gab keine Resultate; Kaliumpermanganat wirkt unter Bildung von Cyanursäure.

E. Beckmann[1]) machte eine Mittheilung über *Darstellung von Knallquecksilber* und Aufbewahrung von salzsaurem *Hydroxylamin*. — 50 g Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur in 600 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) gelöst. Die Lösung erwärmt man in einem 5 Liter-Kolben auf 25 bis 30° und giebt 275 g Alkohol (98,5 Proc.), ebenfalls auf 25 bis 30° erwärmt, hinzu; die gleiche Menge erwärmten Alkohols wird sodann in (1 bis 4) Portionen zugegeben und zwar wird derselbe hinzugefügt, wenn die Farbe der Flüssigkeit aus Gelb in Rothbraun überzugehen beginnt. Wenn die bei der Reaction auftretenden weifsen Dämpfe rothbraunen Dämpfen Platz machen, giefst man die Lösung in 1 Liter Wasser. Durch Zersetzung des abgeschiedenen Knallquecksilbers mit Salzsäure[2]) erhält man das Chlorhydrat

---

[1]) Ber. 1886, 993. — [2]) JB. f. 1882, 373.

des Hydroxylamins rein; aus 250 g Quecksilber wurden 100 g gewonnen. Das Chlorhydrat des Hydroxylamins läfst sich unverändert, selbst wenn es unrein ist, unter Glasglocken neben Aetzkalk aufbewahren.

C. A. Lobry de Bruyn[1]) theilte mit, dafs die Darstellung des *Knallquecksilbers* ganz gefahrlos verläuft und bis zu 400 g Quecksilber zu einer Operation verwendet werden können, wenn man nicht den Alkohol zu der Quecksilberlösung, sondern diese allmählich zu dem Alkohol bringt; auf 25 g Quecksilber können 300 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1,34) und 250 g Alkohol (90 procentig) genommen werden. Derselbe weist auf das verschiedene Verhalten hin, welches man beobachtet, je nachdem Alkohol zu Salpetersäure oder diese zu jenem zugegeben wird; im ersten Falle erhält man weit unbeständigere Mischungen. — Vielleicht fügt man bei der Darstellung des Knallquecksilbers, wie bei der des Salpetersäureäthers, passend etwas Harnstoff zu.

N. Ljubawin's[2]) Mittheilung über das Verhalten des *Carbylamins* zu Methyljodid wurde schon[3]) berücksichtigt.

H. Lloyd Snape[4]) hat in Fortsetzung der früher[5]) besprochenen Versuche weitere *aromatische Cyanate* untersucht. — Kocht man *Pyridin* und *Phenylcyanat* in molekularem Mengenverhältnifs, so entsteht *Diphenyldicyanat*[6]). — Wird *Phosgen* über auf 250° erhitztes *Benzidinchlorhydrat* geleitet und dann im Diphenylaminbade destillirt, so erhält man das bei 122° schmelzende *Diphenylendiisocyanat*, $CO = NC_6H_4 - C_6H_4N = CO$, in Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser und löslich in Aether sind. — Kocht man dasselbe mit Alkohol, so entsteht *Diphenylendiurethan* oder *Diäthyldiphenylendicarbamat* $(COOC_2H_5-NHC_6H_4-)_2$, in federartigen, bei 230° schmelzenden Krystallen, welche in Alkohol löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht durch Kochen von *Benzidin* mit *Chlorkohlensäureäther*. Durch Erhitzen des *Diphenylendicyanats* mit einem Ueberschufs

---

[1]) Ber. 1886, 1370. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 246. — [3]) JB. f. 1885, 631. — [4]) Chem. Soc. J. 49, 254, 257. — [5]) JB. f. 1885, 591. — [6]) JB. f. 1871, 361; f. 1885, 606.

von *Phenol* auf 140° gelangt man zu *Diphenyldiphenylendicarbamat*, $(COOC_6H_5 - NHC_6H_4 -)_2$; dieses ist schwer löslich in Eisessig und krystallisirt in Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt. — *m-Toluylendiisocyanat*, $C_6H_3[CH_3, (N=CO)_2]$, entsteht durch successives Erhitzen von *Toluylendiaminchlorhydrat* mit Phosgen im Benzoësäuredampfbade (250°) und Diphenylamindampfbade. Das Destillat erstarrt zu Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, die indessen noch etwas Chlorwasserstoff enthalten, welcher bei wiederholter Destillation unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung abgespalten wird. Mit Alkohol gekocht, geht das Toluylendiisocyanat über in das *Toluylendiurethan*, $C_6H_3[CH_3, (NHCOOC_2H_5)_2]$, vom Schmelzpunkt 135°; beide Verbindungen wurden schon von Lussy[1]) beschrieben. Mit *Phenol* auf 130 bis 150° erhitzt, giebt das Toluylendiisocyanat das *Diphenyltoluylendicarbamat*, $C_6H_3[CH_3, (NHCOOC_6H_5)_2]$, welches aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzpunkt 147,5° krystallisirt. — Aus *o-Toluylendiamin* erhielt Snape kein Cyanat, wie Er vermuthete, weil zuerst ein Carbamid, $C_6H_3(CH_3)(-NH-CO-NH-)$, entsteht, welches nicht weiterhin verändert wird; die intermediäre Bildung eines Carbamids nimmt Derselbe auch bei der Einwirkung des Phosgens auf die vorgenannten Basen an. — *o-Phenylendiurethan*, $C_6H_4(NHCOOC_2H_5)_2$, entsteht durch Erhitzen von *o-Phenylendiamin* mit *Chlorkohlensäureäther* auf 130°; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 88° schmelzen. — Erhitzt man *Phenylhydrazin* im *Phosgenstrom* auf 220 bis 250°, so entsteht *Phenylcyanat*.

L. Gattermann[2]) machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung halogensubstituirter *Amine* auf Phenylcyanat. Aequivalente Mengen von *Phenylcyanat* und *Dichlormethylamin*[3]) vereinigen sich nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 205 bis 206°; durch Kalilauge wird es unter Bildung eines chlorsubstituirten Anilins zersetzt; es kommt ihm die Formel $C_8H_8Cl_2N_2O$ zu. — *Bromacetamid*

---

[1]) JB. f. 1874, 755. — [2]) Ber. 1886, 1639. — [3]) JB. f. 1879, 401.

vereinigt sich in der Wärme mit Phenylcyanat zu *Monobromphenylacetylharnstoff*, $C_9H_9BrN_2O_2$, welcher aus Alkohol in Tafeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 221 bis 222°. — *Monochlordiäthylamin*, $NCl(C_2H_5)_2$, ist eine bei 95° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich allmählich in ein wasserlösliches, schön krystallisirendes Chlorhydrat verwandelt. — *Dichlormethylamin* reagirt energisch mit *Isocyanursäure*, unter Bildung eines chlorhaltigen Körpers, welchem durch Alkalien das Chlor in der Kälte entzogen werden kann.

J. Ginsberg und S. Bondzynski[1]) haben die *Rhodaninsäure*[2]) untersucht. — Durch Alkalien wird dieselbe gespalten in *Thioglycolsäure* und Sulfocyansäure; die erstere zugleich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt zu *Disulfidglycolsäure*, $S_2(CH_2COOH)_2$. Zur Darstellung der *Thioglycolsäure* wird passend Rhodaninsäure (10 g) mit der zwanzigfachen Menge einer heifsen 20 procentigen Barytlösung versetzt, das ausgeschiedene basische *Baryumsalz der Thioglycolsäure*, $C_2H_2O_2SBa . 3H_2O$, mit Salzsäure zersetzt und die Säure in Aether aufgenommen. Die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche *Disulfidglycolsäure* krystallisirt aus Benzol in Blättchen oder Prismen, welche bei 100° schmelzen. Das aus Alkohol krystallisirte *Kaliumsalz* hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_4H_4K_2O_4S_2 . 1\frac{1}{2}H_2O$. Die Säure giebt mit Silbernitrat in wässeriger Lösung einen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_4H_5AgS_2O_4$. Die Oxydation der Thioglycolsäure zu Disulfidglycolsäure wird schneller, als durch den Sauerstoff der Luft, mit Eisenchlorid erreicht. Versetzt man die Lösung der Thioglycolsäure mit Eisenchlorid, so tritt eine schnell wieder verschwindende indigblaue Färbung auf, welche auf Zusatz von Ammoniak dunkelviolettroth wird; die Färbung wird wahrscheinlich bedingt durch die Bildung des Ammoniumsalzes der *Ferridthioglycolsäure*, $Fe(-S-CH_2-COONH_4)_3$. Auf Zusatz von viel Eisenchlorid verschwindet die Färbung. — *Disulfidglycolsäure* wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglycolsäure reducirt. — *Benzylidenrhodaninsäure*[2]) liefert, mit concentrirter

[1]) Ber. 1886, 113. — [2]) JB. f. 1884, 484.

Schwefelsäure erhitzt, *Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure*, entsprechend der Gleichung $C_{10}H_7NS_2O + 4O = C_{10}H_7NS_2O_5$ $= C_6H_4(SO_3H)CH = C(OH)COSCN$ (?). Zu deren Darstellung erhitzt man Benzylidenrhodaninsäure mit der vierfachen Menge Schwefelsäure auf 110°, bis eine Probe mit Wasser kaum noch eine Fällung giebt. Sodann giefst man in Wasser. Der Niederschlag wird abfiltrirt; die Lösung liefert concentrirt sehr leicht lösliche, biegsame Nadeln der neuen Säure. Salze derselben erhält man aus obiger Lösung schön krystallisirt auf Zusatz von Kali-, Natronlauge oder Ammoniak; sie sind in überschüssigen Alkalien löslich, werden durch Essigsäure wieder gefällt und sind durch Krystallisation aus heifsem Wasser zu reinigen. Die analysirten *Salze* haben die Zusammensetzung $C_{10}H_6NS_2O_5K$, $C_{10}H_6NS_2O_5Na$, $C_{10}H_6NS_2O_5(NH_4)$; sie werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. Erwärmt man das Natriumsalz mit der 20fachen Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1,22), so entwickelt sich salpetrige Säure; der auf dem Wasserbade eingetrocknete Krystallbrei ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man schwerer lösliche gelbe Nadeln, $C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2)$ (über Schwefelsäure getrocknet), und in Alkohol leichter, dagegen in Wasser schwerer lösliche weifse Nadeln ($C_{10}H_5NS_2O_5Na(NO_2).H_2O$) (über Schwefelsäure getrocknet). — Aus der *Benzylidenrhodaninsäure*, welche als der Sulfocyanäther der *Sulfhydrylzimmtsäure* betrachtet werden kann, wird die letztere gewonnen, indem man jene (10 Theile) in 20procentigem Barytwasser (250 Theile) auf dem Wasserbade löst. Salzsäure fällt sodann die *Sulfhydrylzimmtsäure*, $C_6H_5CHC(SH)COOH$, aus. Sie ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sie schmilzt bei 119°. In alkoholischer Lösung wirkt Jod oxydirend auf dieselbe unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{22}S_2O_4$ $= [C_6H_5CH = C(\overset{|}{S}) - COOC_2H_5]_2$, welche in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° krystallisirt; diese sind sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Erhitzt man Sulfhydrylzimmtsäure mit Bromwasserstoff in Eisessig, so entsteht ein krystallinisches Product.

J. Berlinerblau[1]) hat *Methylrhodaninsäure*, $CH_3CH(SH)-CO(SCN)$, dargestellt, indem Er *α-Chlorpropionsäure*[2]) mit einer concentrirten wässerigen Lösung von *Rhodanammonium* erwärmte; es findet dabei lebhafte Reaction statt. Die neue Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Krystallisation aus heifsem Wasser in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° erhalten; ihre Entstehung wird durch die Gleichung $2CNSNH_4 + C_3H_5ClO_2 + H_2O = C_4H_5NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$ ausgedrückt. — Durch Condensation der *Rhodaninsäure* mit *Methylal* unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure entsteht ein öliger, bald krystallisirender, süfs schmeckender Körper.

P. T. Austen und F. S. Smith[3]) untersuchten die Umsetzung des *Dinitrobrombenzols* mit *Sulfocyankalium*, welche beim Kochen der in Methylalkohol gelösten Verbindungen stattfindet; es scheidet sich dabei *Dinitrosulfocyanbenzol*, $C_6H_3(NO_2)_2SCN$, als gelbes krystallinisches Pulver aus; dasselbe schmilzt bei 139° und krystallisirt am besten aus Chloroform. Durch Zinn und Salzsäure wird es schwer reducirt, durch kochende Natriumcarbonatlösung wird es langsam gelöst. Mittelst concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich das Dinitrosulfocyanbenzol beim gelinden Erwärmen; das entstehende *Dinitrophenylmercaptan*, $C_6H_3(NO_2)_2SH$, wird durch Wasser gefällt und stellt, mit Wasser, Alkohol und Chloroform ausgekocht, ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkte 195° vor. Es ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, wenig löslich in Nitrobenzol, leicht und unverändert löslich in concentrirter Salpetersäure. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure reagirt in der Wärme heftig mit Dinitrosulfocyanbenzol, und auf Zusatz von Wasser fällt *Dinitrophenylsulfid*, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$, welches aus kochendem Eisessig in zolllangen, sternförmigen Krystallaggregaten sich abscheidet; dieselben schmelzen bei 245°.

---

[1]) Ber. 1886, 124. — [2]) JB. f. 1876, 683. — [3]) Am. Chem. J. 8, 89; Chem. News 54, 59.

Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

Nach L. Henry [1]) erhält man durch Erwärmen von *Monochloracetonitril* [2]) mit Jodkalium in alkoholischer Lösung *Monojodacetonitril*, JCH_2CN, als farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt, stechend und zu Thränen reizend riecht und auf der Haut stark ätzend wirkt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt das spec. Gew. 2,3065 bei 12°, siedet bei 186 bis 187° und zersetzt sich sehr langsam in Berührung mit Wasser unter Bildung von Cyanwasserstoff. Mit Silberacetat liefert es *Acetoxyacetonitril* [3]). Aus Monojodacetonitril entsteht durch Einwirkung von Brom, welches wegen heftiger Reaction in kleinen Mengen und unter Wasser zugefügt wird, *Monobromacetonitril*, $BrCH_2CN$, eine farblose, stechend riechende, ätzende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,7710, welche bei 148 bis 150° siedet. — Die Flüchtigkeit, der stechende Geruch, die ätzende Wirkung ist nach Henry abhängig von der Stellung des Stickstoffs und Halogens im Molekül, und außerdem beeinflußt diese die Reactionsfähigkeit mit positiven Elementen.

Derselbe [4]) berichtete über ein Beispiel für die früher erwähnte [5]) Gesetzmässigkeit, betreffend die *Flüchtigkeit* der Sauerstoff enthaltenden *Nitrile*: Das gleichzeitige Vorhandensein der Atomgruppen CO und CN vermehrt die Flüchtigkeit der betreffenden Verbindungen auffallend, wenn jene Gruppen direct an einander gebunden sind. Er vergleicht *Cyanameisensäure-Aethyläther* [6]), $CN-CO-OC_2H_5$ (Siedepunkt 115°; spec. Gew. 1,0139 bei 13,5°); *Cyanessigsäure-Aethyläther* [7]), $CN-CH_2-CO-OC_2H_5$ (Siedepunkt 208°, spec. Gew. 1,0664 bei 13,5°); *Acetoxyacetonitril*, $CN-CH_2-O-COCH_3$ (Siedepunkt 175°, spec. Gew. 1,1003 bei

[1]) Compt. rend. 103, 413. — [2]) JB. f. 1873, 730. — [3]) Dieser JB. S. 535. — [4]) Compt. rend. 102, 768. — [5]) JB. f. 1885, 623. — [6]) JB. f. 1874, 550. — [7]) JB. f. 1874, 561.

13,5°); *Acetoxypropionitril*, $CN-CH_2-CH_2-O-COCH_3$ (Siedepunkt 205 bis 208°, spec. Gew. 1,0770 bei 13,5°). — *Acetoxyacetonitril* wurde erhalten durch Einwirkung von Kaliumacetat auf Monochloracetonitril; es ist leicht löslich in Wasser und wird durch concentrirte Salzsäure in Monochloressigsäure verwandelt. *Acetoxypropionitril* wurde dargestellt aus Oxypropionitril und Acetylchlorid; es ist in Wasser unlöslich.

A. Weddige [1]) untersuchte das polymere *Trichloracetonitril* [2]), welches früher durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Paracyankohlensäureäther* [3]) erhalten wurde; dieser Weg giebt schlechte Ausbeute (4 bis 8 Proc.), man erhält es leichter durch Einwirkung von Salzsäure auf *Trichloracetonitril* [4]). Natrium wirkt nicht auf dieses polymerisirend ein. — Zur Darstellung aus *Paracyankohlensäureäther* erhitzt man 100 g desselben am Rückflusskühler mit 200 g Phosphorpentachlorid, bis dieses verschwunden, und sodann das Reactionsproduct mit dem gleichen Gewicht Phosphoroxychlorid in Röhren 12 bis 15 Stunden auf 150 bis 155°. Nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wird mit eiskaltem Wasser behandelt, der erhaltene Krystallbrei einige Minuten mit rauchender Salpetersäure zur Zerstörung der Nebenproducte auf dem Wasserbade erwärmt und schliefslich aus Alkohol krystallisirt. — *Trichloressigsäure-Aethyläther* (1 Thl.) in Alkohol (1 1/2 Thln.) gelöst, giebt mit 1 Mol. 10 proc. Ammoniak versetzt in glatter Umsetzung *Trichloracetamid* [5]). — Die Polymerisation des Trichloracetonitrils findet statt, wenn man dasselbe mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt lange Zeit (1/2 Jahr) in hellen Gläsern dem Sonnenlicht aussetzt. Das in heifsem Alkohol, in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösliche, in Wasser unlösliche *polymere Trichloracetonitril* schmilzt bei 96° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Säuren wird es nur schwer zersetzt unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak. Alkoholische Kalilauge wirkt zersetzend, indem Chloroform und Cyanursäure entstehen. Dem polymeren Trichloracetoni-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 76. — [2]) JB. f. 1883, 482. — [3]) JB. f. 1873, 529. — [4]) JB. f. 1885, 626. — [5]) Daselbst.

tril kommt danach die *Constitution* $(CN)_3(CCl_3)_3$ zu, es erscheint als Derivat einer als *Kyanidin* zu bezeichnenden Verbindung [–N–CH=N–CH=N–CH=] und ist als *Perchlortrimethylkyanidin* aufzufassen. — Paratrichloracetonitril giebt mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur *Amidodiperchlormethylkyanidin* $(CN)_3(CCl_3)_2NH_2$, welches aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 166° krystallisirt; es ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig löslich, es hat keine basischen Eigenschaften. Mit alkoholischem Kali scheint es *Ammelid* zu liefern, mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung entsteht eine bei 150° schmelzende Verbindung. — *Diamidoperchlormethylkyanidin*, $(CN)_3CCl_3(NH_2)_2$, entsteht durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen des p-Trichloracetonitrils mit alkoholischem Ammoniak auf 105 bis 110°; es krystallisirt aus Alkohol entweder in alkoholhaltigen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden, welche an der Luft zu Pulver zerfallen, oder in kurzen sechsseitigen Prismen; es schmilzt bei 235 bis 236°. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer dagegen in Aether und kaltem Benzol; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Es ist eine schwache Base; das *Chlorhydrat*, $(CN)_3CCl_3(NH_2)_2 . HCl . 2H_2O$, perlmutterglänzende Blätter bildend, wird durch Wasser dissociirt. Das *Platindoppelsalz* bildet orangegelbe Prismen, auch das Nitrat und Sulfat krystallisiren gut. Das Chlorhydrat wird durch Alkalien und Ammoniak unter Abspaltung von Chloroform zerlegt und es entsteht eine Verbindung $C_3N_3(NH_2)_2OH$, in perlmutterglänzenden Nädelchen krystallisirend, deren Platinsalz gelbe Prismen bildet, deren Chlorhydrat gut krystallisirt, und in welcher vielleicht *Ammelid* vorliegt. — Durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen des polymeren Trichloracotonitrils mit wässerigem Ammoniak auf 120°, oder mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° entsteht ebenfalls die vorerwähnte Verbindung. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässeriges oder alkoholisches Methylamin auf p-Trichloracetonitril und es entsteht das Methylmonamid, *Methylamidodiperchlormethylkyanidin*, $C_3N_3(CCl_3)_2NHCH_3$, welches kleine, bei 115 bis 117° schmelzende Krystalle bildet; es ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Benzol, und ist nicht basischer

Natur. Mit alkoholischem Methylamin auf 110° erhitzt, liefert das Nitril das Dimethyldiamid, *Dimethylamidoperchlormethylkyanidin*; aus Benzol krystallisirt, schmilzt es bei 206 bis 207°; es ist in Alkohol löslich. Das Chlorhydrat desselben giebt mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz in gelben Nadeln. Das Methyldiamid, *Amidomethylamidoperchlormethylkyanidin*, $C_3N_3(NH_2, NHCH_3)CCl_3$, entsteht aus dem Monamid, oder Methylmonamid durch Erhitzen mit alkoholischem Methylamin, resp. Ammoniak auf 110°; es schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei 153 bis 155° und ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. Mit wässerigem Methylamin mehrere Stunden auf 120° erhitzt, liefert das Paratrichloracetonitril, neben dem Dimethyldiamid, die *zweifach methylamidirte Cyanursäure* [1]), $C_3N_3(NHCl_3)_2OH$, in allen Eigenschaften übereinstimmend mit der schon bekannten Säure.

Nach L. Henry [2]) entsteht das *Malonnitril*, $CH_2(CN)_2$, in geringer Menge durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf *Malonamid* [3]); dagegen bis zu 25 Proc. aus *Cyanacetamid* [4]), wenn dieses (1 Mol.) mit Phosphorpentoxyd (1 Mol.) gemischt im Wasserbade erhitzt wird. Das *Malonitril*, eine weifse, krystallinische Masse, schmilzt bei 29 bis 30° und destillirt bei 218 bis 219°; es scheint sich bei längerem Erhitzen zu polymerisiren; seine Dampfdichte, 2,33, entspricht der Formel $CH_2(CN)_2$. Es ist geruchlos und geschmacklos, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Durch concentrirte Salzsäure wird es zersetzt in Ammoniak und Malonsäure, bei 150° dagegen in *Monochloressigsäure*, Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine weifse Fällung, welche sich am Licht gelb färbt und sich beim Erwärmen explodirend zersetzt; es scheint eine Verbindung $CAg_2(CN)_2$ vorzuliegen.

In einer weiteren Mittheilung [5]) behandelte Derselbe die *Flüchtigkeit der Dinitrile* und zog den Schluss: Die Anhäufung der Cyangruppen in organischen Verbindungen vermehrt die

---

[1]) JB. f. 1885, 618. — [2]) Compt. rend. 102, 1394. — [3]) JB. f. 1884, 1109. — [4]) JB. f. 1874, 561. — [5]) Compt. rend. 102, 1481.

Flüchtigkeit derselben und bedingt die Eigenschaft derselben, eisartig krystallinisch zu erstarren. Die Flüchtigkeit ist am gröſsten, wenn die Cyangruppen unter sich gebunden sind, wie im Dicyan, $(CN)_2$ (Siedepunkt — 25°); sie nimmt bedeutend ab durch Eintritt von CH_2 (Malonnitril, $CN-CH_2-CN$, Siedepunkt 219°), und der Einfluſs verschwindet vollkommen, wenn die Cyangruppen durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind (Aethylencyanid, $CN-CH_2-CH_2-CN$, Siedepunkt 265°; Trimethylencyanid, Siedepunkt 275°).

G. Pisanello[1]) hat beobachtet, daſs durch Reduction des *Propionitrils* mit Zink und Salzsäure in verdünnter alkoholischer Lösung neben *Monopropylamin* auch *Di- und Tripropylamin* entstehen.

O. Jakoby[2]) hat die Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *Capronitril*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2CN$, untersucht. — 10 g Capronitril, 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,8 g Natrium wurden in alkoholischer Lösung 30 Stunden bei 100° erhitzt, sodann ausgeschiedenes Kochsalz abfiltrirt und die Lösung im Vacuum so lange destillirt, als noch Flüssigkeit überging. Aus dem Rückstande nimmt Aether ein gelbes Oel auf und diese Lösung liefert, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet, einen krystallinisch erstarrenden Rückstand; anhaftendes Oel wurde abgepreſst und das *Capramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOH)NH_2$, aus Benzol krystallisirt. Es bildet fettig glänzende, silberweiſse Tafeln vom Schmelzpunkt 58°, welche schwer löslich sind in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Kalilauge und Salzsäure. Ein beständiges Natronsalz des Capramidoxims war nicht zu erhalten. *Capramidoximchlorhydrat*, $C_6H_{14}N_2O \cdot HCl$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heiſsem Aether und sehr hygroskopisch. Capramidoxim wird durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in *Acetylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_2H_3O)NH_2$, übergeführt, welches bei 57° schmilzt, aus Benzol-Ligroin in seideglänzenden Schuppen krystallisirt und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich ist. Es ist unlöslich in Natronlauge, dagegen leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Capra-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 446. — [2]) Ber. 1886, 1500.

midoxim, mit Benzoylchlorid erwärmt, liefert *Benzoylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_7H_5O)NH_2$, vom Schmelzpunkt 105 bis 106°, welches in Alkohol, Aether, Benzol löslich und in Wasser unlöslich ist, sowie feine Nadeln bildet; auch in Alkali ist es nicht, in Salzsäure jedoch löslich. — Zur Darstellung des *Capramidoximäthyläthers*, $C_5H_{11}C(NOC_2H_5)NH_2$, kocht man Capramidoxim mit äquivalenter Menge Jodäthyl und Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, dampft ein und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Derselbe hinterläfst die Verbindung als langsam erstarrendes Oel; die abgeprefsten, nach Citronat riechenden Krystalle schmelzen bei 35° und bestehen aus langen, hygroskopischen Nadeln, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich sind. Durch Kochen des Capramidoxims (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) wird *Capronylcapramidoxim*, $C_5H_{11}C(NOC_6H_{11}O)NH_2$, erhalten; dasselbe liefs sich durch Lösen in Benzol, Fällen mit Ligroin und Sublimation in glänzenden Flittern vom Schmelzpunkt 115° gewinnen; es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es löst sich in Salzsäure, nicht in Natronlauge. Erhitzt man es mit Natronlauge, so geht es dennoch in Lösung, aber diese enthält Capronsäure. In dem Capronylcapramidoxim läfst sich der Stickstoffgehalt durch die Natriumschmelze nur schwierig nachweisen. — Capramidoxim liefert in Benzollösung mit *Carbonylchlorid* einen gummiartigen Niederschlag (von *Carbonylcapramidoxim*, $[C_5H_{11}C(NH_2)=NO-]_2CO$, und Capramidoximchlorhydrat), welcher nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt; das Chlorhydrat ist in Wasser löslich; die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser und Benzol; sie bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 114°, welche basische Eigenschaften besitzen. — Durch andauerndes Erhitzen des Capramidoxims mit einer überschüssigen Menge *Chloral* erhält man eine Lösung, aus welcher Wasser *Capramidoximchloral*, $C_5H_{10}C(NOH)NH_2 . CCl_3COH$, fällt; durch Krystallisation aus Benzol gereinigt, bildet dieses perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 130°; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in heifsem Wasser und Benzol leicht löslich. — Ein Azoxim konnte aus Capramidoxim

weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, noch von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid oder durch Destillation der Acetyl- oder Benzoylderivate mit Wasserdampf[1]) erhalten werden.

Nach E. Bornemann[2]) entsteht durch etwa 12stündige Einwirkung von *Hydroxylaminchlorhydrat* (1 Mol.) auf *Zimmtaldehydcyanhydrin*[3]) (1 Mol.) in alkoholischer Lösung, bei Gegenwart von berechneter Menge Natriumcarbonat zur Bindung der Salzsäure, bei 50° das *Zimmtaldoxim*, $C_6H_5CH = CH - CH(NOH)$, welches aus heifsem Benzol oder Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 136° krystallisirt; es ist in Aether, Chloroform, Alkohol, Alkalien und Säuren leicht löslich. Beim Erwärmen mit Säuren wird es zersetzt, mit Fehling'scher Lösung findet Reduction statt. *Benzoylzimmtaldoxim*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH(NOCOC_6H_5)$, entsteht durch Zusammenbringen des Aldoxims mit Benzoylchlorid unter Abkühlung; das Reactionsproduct wird nach dem Waschen mit Kalilauge aus Alkohol krystallisirt und in Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 125° erhalten; es ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich. — Nimmt man das Digeriren des *Zimmtaldehydcyanhydrins* mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei niederer Temperatur (7°) vor, so entsteht neben dem Zimmtaldoxim auch das *Phenylvinyloxäthenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH(OH){-}C(NOH)NH_2$, welche von einander getrennt werden können durch die Löslichkeit des ersteren in Aether; das letztere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen oder Nadeln, welche sich bei 136° zersetzen und bei 141° zu einer schwarzen Masse zerfliefsen. Beim Eindampfen seiner wässerigen oder salzsauren Lösung tritt Zersetzung ein.

A. Haller[4]) hat durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von *Cyancampher* eine zwischen 270 und 290° siedende Flüssigkeit erhalten, welche zum gröfsten Theil aus *Camphocarbonsäure-Aethyläther*[5]) besteht; denn derselbe wird durch Alkalien in der Kälte verseift und in *Camphocarbonsäure* über-

---

[1]) Vergl. JB. f. 1885, 1138. — [2]) Ber. 1886, 1512. — [3]) JB. f. 1884, 935. — [4]) Compt. rend. **102**, 1477. — [5]) Roser, JB. f. 1885, 1536.

geführt, deren Schmelzpunkt, frühere Angaben berichtigend, bei 128 bis 129° gefunden wurde. Cyancampher ist danach als das Nitril der Camphocarbonsäure aufzufassen. — *Cyancampher* löst sich in warmer, concentrirter Natronlauge auf und es scheiden sich in der Kälte feine Nadeln, $C_{10}H_{14}NaO-CN$, aus, welche nur unter Ausschliessung von Wasser und Kohlensäure beständig sind; sie sind hygroskopisch und in Alkohol löslich. Ebenso wird eine Kaliumverbindung $C_{10}H_{14}KO-CN$ in Form sich fettig anfühlender Blättchen erhalten, welche in Alkohol löslich sind, durch Wasser unter Rückbildung von Cyancampher zersetzt werden und an der Luft Wasser und Kohlensäure aufnehmen.

Nach P. Klason[1]) besteht das Erhitzungsproduct von Rhodanammonium, Liebig's *rohes Melam*[2]), aus *rhodanwasserstoffsaurem Melamin*, *Melam* und *Melem*. Das Melamin, welches nach früheren Angaben durch Kochen des Melams mit Kalilauge entstehen sollte, ist in diesem schon enthalten. Heifses Wasser entzieht dem rohen Melam das Melaminsalz, der Rückstand hinterläfst mit verdünnter Kalilauge, in der Kälte behandelt, Liebig's reines Melam; kocht man dasselbe mit Kalilauge (1 Theil Melam, 4 Theile Aetzkali, 80 Theile Wasser) 24 Stunden auf dem Wasserbade, so geht das *Melam* als *Ammelin* in Lösung und das *Melem* bleibt ungelöst. — *Melam*, $C_6H_9N_{11}$, ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver, ist eine schwache Base, welche in dem rohen Melam als Rhodanat vorhanden ist; da es durch Säuren oder Alkalien ausschliefslich in Ammelin und Ammoniak übergeführt wird, ist seine Constitution $(NH_2)_2C_3N_3-NH-C_3N_3(NH_2)_2$. — *Melem*, $C_6H_7N_{10}$, ist ebenfalls eine schwache Base und dem Melam sehr ähnlich; es wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure in *Ammelid* und Ammoniak verwandelt, wonach sich die Constitution $NH_2C_3N_3-(NH)_2-C_3N_3NH_2$, ergiebt. — *Melon*[3]), die Verbindung, welche bei gelindem Glühen verschiedener Rhodan- und Cyanurverbindungen entsteht, hat nach Klason die Constitution $C_3N_3-(NH)_3-C_3N_3$; dasselbe geht unter

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 285 (der Verf. schrieb sich früher Claësson). — [2]) JB. f. 1874, 790; f. 1875, 712. — [3]) JB. f. 1850, 363.

Einwirkung der Alkalien über in *Cyamelursäure*[1]), $(CN)_6NH(OH)_4$, oder deren Anhydrid, $(CN)_6NH(OH)_2O$, und weiterhin in Cyanursäure. — Der *Melonwasserstoff*[2]) zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Cyamelursäure und Ammelid; Klason bezeichnet ihn als *Cyamelon* und giebt ihm die Formel $(C_3N_3)_3(NH)_3N$.

Derselbe[3]) berichtete in einer folgenden Abhandlung über die normalen *Melamine;* zunächst über die Identität des Melamins aus Cyanurchlorid und aus Melam[4]), welchen auch die krystallographische Untersuchung von M. Weibull lieferte. Die Krystalle zeigen die Flächen: (110), (001), (011); beobachtet sind die Winkel: $(110):(\bar{1}10) = 74^0\,52'$; $(110):(001) = 76^0\,59'$; $(001):(011) = 41^0\,56'$; $(011):(110) = 45^0\,27'$; $(011):(\bar{1}10) = 68^0\,57'$; sie sind monoklin $a:b:c = 1{,}4091:1:0{,}9783$; $\beta = 68^0\,13'$. Deutliche Spaltbarkeit nach (001), undeutliche nach (110). Auslöschung ist diagonal. Die Symmetrieebene ist Ebene der optischen Axen. Doppelbrechung negativ. Mit diesen Beobachtungen stimmen die Angaben Liebig's[5]) nicht überein. — Den Schmelzpunkt des normalen *Trimethylmelamins*[6]) fand Klason bei 115°, der Siedepunkt liegt über 360°; es wurde gewonnen durch Einleiten von Methylamin in die ätherische Lösung des Cyanurchlorids und Erhitzen des entstehenden *Chlorcyanurdimethyldiamins*[7]) mit Methylamin. — Auf analoge Weise wurde *Triäthylmelamin*[7]) gewonnen, welches bei 73° schmilzt und zwei Platinsalze bildet, $C_9H_{18}N_6 . 2HClPtCl_4$ und $(C_9H_{18}N_6HCl)_2PtCl_4$. — Ebenso wurde dargestellt *Triphenylmelamin*[8]) vom Schmelzpunkt 225° und *p-Tritolylmelamin* vom Schmelzpunkt 283°; aufserdem *Monophenylmelamin* in Prismen vom Schmelzpunkt 284°; von letzterem wurde ein schwer lösliches *Platinsalz*, $[C_3N_3(NHC_6H_5)(NH_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, erhalten. Normales *Ammelin*, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, entsteht aus Melam oder Chlorcyanurdiamid[9]) mit Alkalien, aus Thioammelin durch Oxydation mit Permanganat, durch Verseifung der Aether der Diamidocyanur- und Diamidothiocyanursäureäther mit Salz-

---

[1]) JB. f. 1874, 790. — [2]) JB. f. 1855, 455. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 290. — [4]) Vergl. das vorhergehende Referat. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 10, 18. — [6]) JB. f. 1885, 617. — [7]) JB. f. 1885, 617. — [8]) JB. f. 1885, 636. — [9]) Klason, vergl. diesen JB., folgende Seite.

säure. Aus warmer Lösung fällt es in mikroskopisch kleinen Nadeln aus; es löst sich in warmer Sodalösung und scheidet sich in der Kälte wieder aus; in concentrirtem Ammoniak ist es löslich. Das *Chlorhydrat des Ammelins*, $(CN)_3(NH_2)_2OH.HCl$, bildet in Wasser schwer lösliche Prismen. — *Chlorcyanurdiamid* wird durch Kaliumsulfhydrat leicht gelöst und auf Zusatz von Essigsäure krystallisirt normales *Thioammelin* in Nadeln, welches in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure löslich ist; sein *Sulfat*, sowie das *Chlorhydrat*, $(CN)_3(NH_2)_2SH.HCl$, bilden schwer lösliche Prismen; mit Platinchlorid giebt es eine gelbe Fällung. Durch Kaliumpermanganat wird es bei gewöhnlicher Temperatur zu Ammelin oxydirt. Das normale Thioammelin ist in 310 Theilen Wasser löslich, das schon bekannte Thioammelin [1]) soll sich in 145 Theilen Wasser lösen. — *Normales Ammelid* (*Melanurensäure* [2]) entsteht aus *Melem* [3]), sowie *Ammelin* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 160°, beim gelinden Erhitzen der Aether der *Amidocyanursäure* und *Amidothiocyanursäure* und bei der Oxydation des *Thioammelids* mit Kaliumpermanganat. Ammelid fällt aus warmer Lösung in mikroskopischen, kleinen prismatischen Krystallen aus; es löst sich in warmer Sodalösung und bleibt auch in der Kälte gelöst, wodurch es sich vom Ammelin unterscheidet und von demselben trennen läfst. — Liebig's Ammelid war ein Gemisch von Ammelin und Ammelid. — Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Aethylthiocyanurat bei 180°, unter Bildung von *Amidothiocyanursäure-Aethyläther* und *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther*, von denen der letztere in Aether unlöslich ist. Der erstere schmilzt bei 112°, ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol löslich, dagegen schwer löslich in alkoholischem Ammoniak, er hat basische Eigenschaften und wird durch Säuren sehr leicht in Mercaptan und Ammelid gespalten. Er bildet nach Weibull rhombische Krystalle mit den Flächen: (110) und (101), $(110):(1\bar{1}0) = 67^\circ 35'$; $(110):(101) = 65^\circ 8'$; $(101):(1\bar{1}0) = 60^\circ 36{,}5'$; $a:b:c = 0{,}6692:0{,}3912$. Spalt-

[1]) JB. f. 1875, 782. — [2]) Dieser JB., Seite 541. — [3]) Vergl. das vorhergehende Referat.

barkeit nach (101). Die Axenebene ist parallel dem Brachypinakoid, die spitze Bisectrix ist zusammenfallend mit Axe *c*, der Axenwinkel für weifses Licht = 58°. — Der in Alkohol lösliche *Diamidothiocyanursäure-Aethyläther* bildet Prismen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 165°, er geht beim Behandeln mit Säuren leicht in Ammelin über. — Wie die analogen Aethyläther wurden gewonnen: der undeutlich krystallisirende *Amidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt 82° und *Diamidothiocyanursäure-Amyläther* vom Schmelzpunkt 178°.

H. H. Fries[1]) hat Umsetzungsproducte des *Cyanurchlorids* mit *α-Naphtylamin* untersucht. — 1 Mol. Cyanurchlorid und 2 Mol. α-Naphtylamin wurden in absolut ätherischer Lösung rasch gemischt; die Lösung hinterliefs, von ausgeschiedenem Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirt, beim Verdampfen *einfach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(NHC_{10}H_7)$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirte. — Tropft man eine ätherische Lösung von 4 Mol. Naphtylamin langsam in eine solche Lösung von 1 Mol. Cyanurchlorid, so enthält die ätherische Lösung *zweifach-α-naphtylamidirtes Cyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_{10}H_7)_2$, welches, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, Nadeln vom Schmelzpunkt 215° darstellt; dieselben sind schwerer löslich als die Nadeln der ersten Verbindung. — *α-Trinaphtylmelamin* entsteht aus den vorerwähnten Zwischenproducten durch weitere Einwirkung von Naphtylamin bei 100°; es krystallisirt aus Chloroform in Nadeln, welche bei 223° schmelzen.

Derselbe[2]) hat auch die Einwirkung von *β-Naphtylamin*, *Toluylendiamin* und *Phenylhydrazin* auf *Cyanurchlorid* untersucht. — Das *Cyanurchlorid* wurde von Ihm dargestellt durch Zusammenleiten von Chlor und Blausäure in Chloroform, und zwar wurde stets das Chlor im Ueberschufs erhalten; es entsteht derart fast ganz frei von Nebenproducten. Wie die α-Naphtylaminderivate wurden die analogen β-Naphtylamin-

---

[1]) Ber. 1886, 242; Chem. Soc. J. 49, 314. — [2]) Ber. 1886, 2055; Chem. Soc. J. 49, 739.

derivate gewonnen. *Primäres β-Naphtylamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2NHC_{10}H_7$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 154°. *Secundäres β-Naphtylamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_{10}H_7)_2$, wird aus heifsem Alkohol in bei 178° schmelzenden Nadeln erhalten. *Tertiäres β-Naphtylmelamin*, $(CN)_3(NHC_{10}H_7)_3$, bildet, aus Nitrobenzol und etwas Alkohol krystallisirt, bei 209° schmelzende Nadeln. Aus 1 Mol. *Cyanurchlorid* in Aether und 2 Mol. *Toluylendiamin* in Alkohol gelöst entsteht bei tropfenweiser Mischung das *primäre Toluylendiamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(NHC_7H_6NH_2)$, welches sich beim langsamen Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. *Secundäres Toluylendiamidocyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(NHC_7H_6NH_2)_2$, entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösung von Cyanurchlorid und alkoholischer Lösung von Toluylendiamin. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aether in Nadeln, welche sich bei 172° zersetzen. *Tertiäres Toluidylmelamin*, $(CN)_3(NHC_7H_6NH_2)_3$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen von Cyanurchlorid und Toluylendiamin im Rohr auf 100°; es krystallisirt aus kochendem Alkohol in rothen Krystallen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. — Mischt man ätherische Lösungen von Cyanurchlorid und *Phenylhydrazin* tropfenweise, so entsteht *primäres Phenylhydrazincyanurchlorid*, $(CN)_3Cl_2(N_2H_2C_6H_5)$, welches als krystallinische weifse Masse beobachtet wurde. — *Secundäres Phenylhydrazincyanurchlorid*, $(CN)_3Cl(N_2H_2C_6H_5)_2$, erhalten durch schnelles Mischen der ätherischen Lösungen der Componenten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — Wird das primäre Derivat mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° erhitzt, so entsteht *tertiäres Anilylmelamin*, $(CN)_3(N_2H_2C_6H_5)_3$.

Urethane, Harnstoffe, Thioharnstoffe und Verwandtes.

G. Arth[1]) theilte mit, dafs, wie Campholurethan[2]), Mentholurethan[3]) und Aethylurethan, so auch *Isobutyl-*, *Amyl-*, *Capryl-*

[1]) Compt. rend. **102**, 977; Bull. soc. chim. [2] **45**, 702; Ann. chim. phys. [6] **8**, 428. — [2]) JB. f. 1882, 393. — [3]) Daselbst.

urethan durch alkoholisches Kali gespalten werden in Kaliumcyanat und den betreffenden Alkohol. Wie Camphol- und Mentholurethan[1]), so destillirt auch *Octylurethan* nicht unzersetzt, sondern es bleibt ein Rückstand von Cyanursäure. — *Octylurethan* wurde gewonnen durch Erhitzen von Caprylalkohol mit Chlorcyan auf 100°; es destillirt unter 20 mm Druck bei 135°, bei gewöhnlichem Druck bei 230 bis 232°; es bildet farblose Krystalle, welche bei 54 bis 55° schmelzen, in heifsem Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol aber sehr leicht löslich sind.

P. Jacobson[2]) hat beobachtet, dafs durch Oxydation des *Phenylsulfurethans*[3]) mit Kaliumferricyanid das *Aethoxysenföl*[4]), $C_2H_5OC = N - C_6H_4 - S$, entsteht; zur Darstellung desselben dient folgendes Verfahren: 18,4 g mit Alkohol angefeuchtetes Phenylsulfurethan wurden mit 150 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1,3) versetzt und diese auf 400 ccm verdünnte Lösung in Portionen von je 20 ccm zu 600 ccm einer 20procentigen Kaliumferricyanidlösung, welche auf 80 bis 90° erwärmt war, in Zwischenräumen von fünf Minuten eingetragen. Der aus der Lösung sodann mit Aether ausgezogene Körper wird mit Wasserdampf destillirt; zuerst geht das Aethoxysenföl als Oel über, dann im Kühler krystallisirendes, der Oxydation entgangenes Phenylsulfurethan. Durch Kochen des Aethoxysenföls mit concentrirter Salzsäure wird dasselbe gespalten in *Oxyphenylsenföl*[5]), $HOC{=}N{-}C_6H_4{-}S$, oder *Oxymethenylamidophenylmercaptan*; der Schmelzpunkt seines Acetylderivates wurde bei 60° beobachtet. *Amidophenylmercaptan* entsteht aus dem Oxysenföl beim Schmelzen mit Kali und beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°. Das Oxysenföl destillirt unzersetzt über 360°. — Zur Aufklärung der Constitution des *Phenylsulfurethansulfürs*[6]) kann eine Beobachtung über das Verhalten derselben gegen warmes alkoholisches Kali beitragen; durch dasselbe wird es nämlich quantitativ in *Phenylsulfurethan*

---

[1]) JB. f. 1882, 393. — [2]) Ber. 1886, 1811. — [3]) JB. f. 1869, 630. — [4]) JB. f. 1880, 408. — [5]) JB. f. 1879, 350. — [6]) Siehe Jacobson, diesen JB.: aromatische Alkohole (o-Amidophenylmercaptan).

gespalten; dieses Verhalten spricht für die Constitution jener Verbindung als eines Disulfids, $[(C_2H_5O, C_6H_5N)\equiv C-]_2=S_2$.

H. J. H. Fenton [1]) benutzte die Beobachtung, dafs *Ammoniumcarbamat* mit Natriumhypochlorid behandelt die Hälfte des Stickstoffs und mit Natriumhypobromid die zweite Hälfte des Stickstoffs als solchen abgiebt, um die durch Wasser bewirkte Umwandlung jenes Salzes in Ammoniumcarbonat, in ihrer Abhängigkeit von Zeit, Masse und Temperatur und ebenso die umgekehrte Reaction zu verfolgen. Gröfsere Wassermenge und höhere Temperatur beschleunigen die Reaction. — Derselbe will auch den Verlauf der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniumcarbonat und wahrscheinlich auch Ammoniumcarbamat verfolgen, da man mit Natriumhypochlorit und Natriumhypobromid *Harnstoff*, Ammoniumcarbamat und Ammoniumcarbonat neben einander bestimmen kann.

A. Emmerling [2]) hat das Verhalten von *Harnstoff*, *Harnsäure* und Ammoniumsulfat gegen salpetrige Säure untersucht, veranlafst durch die Frage, ob Salpetrigsäure zur Harnanalyse verwendbar sei; Er findet, dafs die Zeitdauer der Reaction, Stärke der Säure und Temperatur von Einflufs sind, und dafs sich dadurch die früheren verschiedenen Beobachtungen [3]) erklären. Der Verlauf der Reaction wurde durch Bestimmung des als Gas im Vacuum entwickelten Stickstoffs nach einer früher beschriebenen [4]), etwas modificirten Methode verfolgt. Essigsäure und Kaliumnitrit wirken auf Harnstoff nach der Gleichung $CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + N_2 + 2H_2O$; die Reaction geht zu Ende bei genügend langer Dauer und verläuft schneller mit concentrirter Essigsäure und in der Wärme. Ebenso verläuft die Reaction, wenn Essigsäure durch Salpetersäure ersetzt wird; überschüssige concentrirte Säure ist dem Verlaufe günstiger als verdünntere Säure. *Ammoniumsulfat* wird durch Kaliumnitrit und Essigsäure sowohl in der Wärme als auch in der Kälte, auch mit verdünnter Essigsäure zerlegt, indem sämmtlicher Stickstoff als solcher frei wird. *Harnsäure* wird nur unvollständig durch Salpetrigsäure zersetzt.

[1]) Chem. News 53, 13. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 32, 440. — [3]) JB. f. 1871, 731. — [4]) In der JB. f. 1879, 889 besprochenen Abhandlung.

Nach H. Eckenroth[1]) erhält man eine Verbindung von Harnstoff mit Phenol, wenn *Diphenylcarbonat*[2]) (1 Mol.) in wenig kochendem Alkohol gelöst, mit Ammoniak (2 Mol.) versetzt und danach die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniaks auf dem Wasserbade digerirt wird. Der *Phenolharnstoff*, $CO(NH_2)_2 . 2 C_6H_5OH$, scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab; er ist unter Zerfall leicht löslich in Wasser und Alkohol, zersetzt sich an der Luft und schmilzt bei 61°. Der Phenolharnstoff entsteht auch durch directe Vereinigung von Phenol mit Harnstoff.

A. Barr[3]) hat die Beobachtung von Merz und Weith[4]) über die Bildung von *Triphenylguanidin* beim anhaltenden Kochen von *Diphenylharnstoff*, welche Hentschel[5]) nicht bestätigte, geprüft und als richtig befunden. Diphenylharnstoff zersetzt sich sowohl allein erhitzt, als auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, unter Bildung von Triphenylguanidin, Kohlensäure und Anilin; im Kohlensäurestrom oder im verschlossenen Gefäſs bleibt viel mehr Harnstoff unzersetzt. Wie Diphenylharnstoff, zerfällt auch *Di-p-tolylharnstoff*[6]) in *Tri-p-tolylguanidin*[7]), Kohlendioxyd und p-Toluidin. — *Di-o-tolylharnstoff*[8]) sublimirt beim Erhitzen im offenen Gefäſs; im geschlossenen Gefäſs bildet sich viel Toluidin und Kohlendioxyd, neben einer hochsiedenden Base; krystallisirtes Tri-o-tolylguanidin[8]) wurde nicht erhalten.

A. Haller[9]) fand, daſs *Harnstoff* (1 Mol.) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (1 Mol.) im Wasserbade gespalten wird in *Kaliumcyanat* und Ammoniak: $CO(NH_2)_2 + KOH = CONH + NH_3 + H_2O$. Analog wird *Aethylharnstoff* zerlegt in *Kaliumcyanat* und Aethylamin; asymmetrischer *Diäthylharnstoff*[10]) in Kaliumcyanat und Diäthylamin. *Thioharnstoff* verwandelt sich schon beim Kochen seiner alkoholischen Lösung theilweise in Rhodanammonium; bei Gegenwart von Kalihydrat entsteht Sulfo-

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 623. — [2]) JB. f. 1869, 428. — [3]) Ber. 1886, 1765. — [4]) JB. f. 1869, 640. — [5]) JB. f. 1883, 492. — [6]) Weith, JB. f. 1876, 754. — [7]) Buff, JB. f. 1869, 641 f. — [8]) Berger, JB. f. 1879, 335 f. — [9]) Compt. rend. 102, 974; Ann. chim. phys. [6] 9, 275; Bull. soc. chim. [2] 45, 704. — [10]) JB. f. 1883, 636.

cyanat, Ammoniumsulfid und ein grofser Theil des Thioharnstoffs bleibt unangegriffen. *Aethylisocyanat* und *Aethylisocyanurat* werden durch alkoholisches Kali in Kaliumcarbonat und Aethylamin zerlegt.

Im Anschlufs an Seine Untersuchung [1]) über die Condensation des Harnstoffes mit *Acetessigäther* hat R. Behrend[2]) das Verhalten *substituirter Harnstoffe* gegen jenen Aether untersucht. — *Phenylharnstoff* vereinigt sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure nicht mit *Acetessigäther*, auch verbindet er sich nicht mit diesem bei directem Erhitzen; leicht und glatt entsteht dagegen ein *Condensationsproduct*, $C_{13}H_{16}N_2O_3$, wenn die beiden Körper mit Aether unter Druck erhitzt werden. Man erhitzt 10 g Phenylharnstoff, 20 g Acetessigäther und 10 ccm Aether 6 Stunden auf 140 bis 150°. Es wird dabei Kohlensäure abgespalten. Die mit verdünnter Kalilauge gewaschene Reactionsmasse wird in Aether gelöst, die Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt; es bleibt ein dickflüssiges, gelbes Oel, $C_{13}H_{16}N_2O_3$ ($= C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 - H_2O$); durch Alkalien oder Natriumalkoholat wird dasselbe gespalten in Kohlensäure, Alkohol, Aceton, Ammoniak und Anilin. Auch in seinem Verhalten gegen Säuren weicht dieses Phenylderivat von dem analog entstehenden *Uramidocrotonsäureäther*[3]) ab; während dieser durch Salzsäure gespalten wird unter Bildung von *Acetessigäther* und keiner Spur von Urethan, entsteht aus dem Condensationsproduct $C_{13}H_{16}N_2O_3$ beim Kochen mit Salzsäure neben den Spaltungsproducten des Acetessigäthers, Ammoniak und Anilin, noch *Carbanilidsäureäther*[4]), dessen Entstehung sich durch die vorhergehende Bildung von *Carbanil* nach der Gleichung $COOC_2H_5 - CH_2 - C(CH_3) = [-NH - CO - NC_6H_5 -] + 2H_2O = CH_3CO - CH_3 + CONC_6H_5 + NH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$ und dessen Vereinigung mit Alkohol erklärt. Der Carbanilidsäureäther entsteht auch beim Kochen des Condensationsproductes mit Wasser oder Schwefelsäure. — Durch Einwirkung von Brom auf Carbanidssäureäther

---

[1]) JB. f. 1885, 654. — [2]) Ber. 1886, 219; Ann. Chem. 233, 1. — [3]) JB. f. 1885, 654. — [4]) JB. f. 1870, 795.

bei Gegenwart von Wasser entsteht *p-Monobromcarbanilidsäureäther*, $C_9H_{10}NO_2Br$[1]), bei 81° schmelzend; derselbe wurde durch alkoholisches Kali gespalten unter Bildung von p-Bromanilin. Sättigt man die ätherische Lösung des Carbanilsäureäthers mit Salpetrigsäure, so entsteht der *p-Nitrocarbanilidsäureäther*, $C_9H_{10}N_2O_4$, welcher aus verdünntem Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 127° krystallisirt; er ist in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther sehr wenig, in Wasser und Alkalien gar nicht löslich. Durch Kalilauge wird er beim Kochen gespalten und *Mononitrophenol* gebildet. Mit Zinn und Salzsäure in Alkohol wird der Nitroäther reducirt und es scheidet sich das schwer lösliche *Zinndoppelsalz* des *Amidoäthers* in breiten Nädelchen ab; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_{12}N_2O_2)_2 . SnCl_2 . H_2O$. Das aus diesem erhaltene *Chlorhydrat*, $C_9H_{12}N_2O_2 . HCl$, ist in Wasser leicht löslich und bildet Nadeln. Mit Natriumcarbonat versetzt, liefert es den zuerst öligen *p-Monoamidocarbanilidsäureäther*, $C_9H_{12}N_2O_2$, in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 73 bis 74°. — *Diphenylharnstoff* vereinigt sich mit Acetessigäther unter denselben Bedingungen wie Phenylharnstoff. Gleiche Gewichtstheile jener Körper mit etwas Aether auf 140 bis 150° erhitzt, liefern neben Kohlensäure und unverändertem Diphenylharnstoff ein Oel, welches durch seine Löslichkeit in Aether von dem Harnstoff getrennt werden kann. Die getrocknete ätherische Lösung hinterläſst verdunstet das Reactionsproduct als Oel von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_4 = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_{10}O_3$ $= COOC_2H_5CH_2 - C(CH_3, OH) - NC_6H_5 - CO(NHC_6H_5)$. Durch Alkalien und Säuren wird dieses Diphenylderivat zersetzt und liefert dieselben Spaltungsproducte wie das Monophenylderivat. — Additionsproducte, analog dem Diphenylderivat, entstehen wahrscheinlich stets aus Harnstoffen und Acetessigäther, sie unterliegen indessen leicht einer Wasserabspaltung. Zur Darstellung des *Uramidocrotonsäureäthers* (l. c.) ist es nothwendig, die Lösung des Harnstoffs und Acetessigäthers über Schwefelsäure vollkommen einzutrocknen, wahrscheinlich, weil das durch Wasser

[1]) JB. f. 1880, 527 (Bromphenylurethan).

zersetzliche primäre Additionsproduct erst dann ein Molekül Wasser abspaltet; eine analoge Erscheinung zeigt das entsprechende Thioharnstoffderivat.

O. Widman[1]) hat gefunden, dafs *Glycoluril*[2]) und *Acetylenharnstoff*[3]) identisch sind. Acetylenharnstoff, aus Glyoxal und Harnstoff dargestellt, wird beim Kochen mit Barythydrat wie Glycoluril in *Hydantoinsäure* und Harnstoff gespalten; Oxalsäure entsteht dabei nicht. Eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung ergab, dafs bei 17° 1 Theil Glycoluril in 1090 Theilen Wasser, 1 Theil Acetylenharnstoff in 1060 Theilen Wasser löslich ist. Wie Glycoluril, so giebt Acetylenharnstoff ein in strohgelben Flocken ausfallendes Silbersalz; beide Verbindungen krystallisiren sowohl in kleinen Prismen als auch in langen Nadeln. Die Bildung des Acetylenharnstoffs oder Glycolurils durch Reduction des Allantoins ist nach folgenden Formeln verständlich:

```
NH—CO—NH          NH—CO—NH            NH—CO—NH
|      |          |      |            |      |
CH-----CO         CH-----CH(OH)       CH-----CH
|                 |                   |      |
NH—CO—NH2         NH—CO—NH2           NH—CO—NH
 Allantoin.                           Glycoluril.
```

Widman bemerkt hier, dafs das Ausbleiben der Anhydridbildung bei dem Allantoin auffallend sei gegenüber dem spontanen Wasseraustritt bei der Reduction.

W. Wense[4]) hat das Verhalten des *Guanidins* gegen *Diketone* untersucht. — Durch kurzes Kochen einer alkoholischen Lösung von *Phenanthrenchinon* (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von *Guanidin* (als Carbonat) (2 Mol.) erhält man eine Krystallmasse, welche, aus Wasser umkrystallisirt, in kleinen gelblichen Prismen erhalten wird. Die neue Verbindung *Phenanthrenchinondiguanyl*, $C_{14}H_8O_2$, wird durch Kochen mit Wasser in die Ausgangsproducte zerlegt; sie reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure aus der Luft. Bei 200° färbt sie sich dunkelviolett. Das *Chlorhydrat* des *Phenanthrenchinondiguanyls*, welchem wahrscheinlich die Constitu-

---

[1]) Ber. 1886, 2477. — [2]) Rheineck, JB. f. 1864, 644. — [3]) Schiff, JB. f. 1877, 348. — [4]) Ber. 1886, 761.

tion $[C_6H_4-C=N-C(NH,NH_2)]_2$ zukommt, krystallisirt in langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_6 . 2HCl$. *Benzilmonoguanyl*, $C_6H_5CO - C(C_6H_5) = N - C(NH, NH_2)$, entsteht aus gleichen Molekülen *Benzil* und Guanidin (als Carbonat) in alkoholischer Lösung beim Kochen; die sich ausscheidende Krystallmasse liefert aus Alkohol krystallisirt weisse Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind und nicht alkalisch reagiren. *Benzildiguanyl*, $C_{16}H_{16}N_6$, entsteht auf gleiche Weise aus 1 Mol. *Benzil* und 2 Mol. Guanidincarbonat; aus kochendem Wasser krystallisirt es in farblosen Körnern. Dasselbe reagirt alkalisch und absorbirt Kohlensäure; das *Chlorhydrat* derselben wird in langen Nadeln erhalten; das *Platindoppelsalz*, $C_{16}H_{16}N_6 . 2HCl . PtCl_4$, bildet unlösliche kleine Würfel oder Blätter. — Zur Darstellung von *Phenanthren* empfiehlt Wense folgendes Verfahren: Eine Lösung von 3 Theilen Rohphenanthren in 5 Theilen Toluol wird auf 10° abgekühlt und die anthracenreichere Ausscheidung abfiltrirt; das gelöst Gebliebene wird nochmals auf gleiche Weise behandelt und danach destillirt. Krystallisation aus 70procentigem Alkohol liefert sodann reines Phenanthren (Schmelzpunkt 96 bis 98°).

H. Giraud[1]) berichtete über die Eigenschaft des *α-Triphenylguanidins*[2]), aus dem geschmolzenen Zustande durch rasches Abkühlen in eine amorphe Modification überzugehen, welche, mit einem Lösungsmittel in Berührung gebracht, unter Freiwerden von Wärme krystallinisch wird; dieser Uebergang in den krystallinischen Zustand findet bei gewöhnlicher Temperatur auch, indessen langsam statt, schneller in der Wärme und augenblicklich bei einer Temperatur von etwa 60°. Auch durch Stofs findet Umwandlung der amorphen Modification in die krystallinische statt, nicht aber durch Druck.

Nach A. Wunderlich[3]) entstehen *Carbamincyamide* durch Addition von Natriumcyanamid an Isocyanate und Senföle nach der allgemeinen Gleichung $CONR + CN_2HNa = CO(NNaR, CN_2H)$;

---

[1]) Bull. soc. chim. **46**, 505. — [2]) JB. f. 1869, 632 (Tricarbohexanilid). — [3]) Ber. 1886, 448.

die durch Einwirkung von Cyanamid auf cyansaures Kali entstehende *Amidodicyansäure*[1]) faſst Derselbe als einfachstes *Carbamincyamid*, $NH_2CO(N_2CH)$, auf. Zur Darstellung der Carbamincyanamide setzt man zu der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid allmälig die Isocyanate oder Senföle zu; die Additionsproducte scheiden sich während der Reaction aus und können vollständiger durch Aether ausgeschieden werden; sie vertragen das Eindampfen mit Alkohol oder Wasser und das Trocknen bei hoher Temperatur. Dem amidodicyansauren Natrium gleicht das *Aethylcarbaminnatriumcyamid*, es ist in Alkohol unlöslich und giebt mit Kupfersalzen ein grünes, krystallisirendes Kupfersalz. Die Additionsproducte der Senföle mit Natriumcyanamid krystallisiren schön, sie geben mit Kupfersulfat keine krystallinische, sondern weisse, flockige Fällungen. Die Carbamincyamide werden aus den Lösungen der Natriumverbindungen durch Säuren (nicht durch Kohlensäure) krystallinisch gefällt, und zerfallen beim Erwärmen mit Wasser in Cyanamid und den anderen Componenten. Es wurden analysirt: *Aethylcarbaminsilbercyamid*, $C_4H_6N_3OAg$; *Methylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_3H_4N_3SNa$; *Aethylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_4H_6N_3SNa$; *Allylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_5H_6N_3SNa$; *Phenylthiocarbaminnatriumcyamid*, $C_8H_6N_3SNa$. Die Natriumverbindungen setzen sich in alkoholischer Lösung mit Jodalkylen um, und zwar reagiren die Senfölderivate leicht, schwieriger die Isocyanate, und liefern indifferente, in Alkohol und heiſsem Wasser lösliche, gut krystallisirende Körper. *Methylthiocarbaminäthylcyamid*, $NH(CH_3) - CS - (CN_2C_2H_5)$, aus Aethylcarbaminnatriumcyamid und Jodäthyl, schmilzt bei 106°; *Aethylthiocarbaminmethylcyamid*, $NH(C_2H_5) - CS - (CN_2CH_3)$, aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Jodmethyl schmilzt bei 162°; *Allylthiocarbaminmethylcyamid*, $NH(C_3H_5) - CS - (CN_2CH_3)$, schmilzt bei 110°; *Phenylthiocarbaminäthylcyamid*, $NH(C_6H_5) - CS - (CN_2C_2H_5)$, schmilzt bei 119°; *Carbaminäthylcyamid*, $NH_2 - CO - (CN_2C_2H_5)$, schmilzt bei 121°. — *Amidodicyansäure* giebt, mit Schwefelammo-

[1]) JB. f. 1875, 712.

nium gekocht, *Monothiobiuret*, $C_2H_5N_3OS.H_2O$, welches in asbestartigen Nadeln krystallisirt; analog entstehen aus Thiocarbamincyamiden *Dithiobiurete*. Die Biurete sind in Alkalien und Ammoniak leicht, die der Fettreihe auch in heifsem Wasser und kaum in Aether löslich; *Phenyldithiobiuret*[1]) ist dagegen gar nicht in Wasser aber in heifsem Alkohol und in Aether löslich. — Ammoniakalische Silberlösung regenerirt aus den Thiobiureten das Carbamincyamid. — Versuche, welche entscheiden, ob die Carbamincyamide sich von der Verbindung $NH_2CO-NH(CN)$ oder $NH_2CO-N=C=NH$ ableiten, werden in Aussicht gestellt. — Die Verbindung von der Constitution $CO[-NH-C(NH)-NH-]$, welche man bisher der Amidodicyansäure zuschrieb, glaubt Wunderlich durch Erwärmen des *Guanolins*[2]) auf 110 bis 120° erhalten zu haben.

E. Duvillier[3]) erhielt durch Zusammenstehenlassen von *Cyanamid* und *Aethylglycocoll* in wässeriger Lösung ein neues Kreatinin, das *Aethylglycocyamidin*, $\overline{C(NH)-NH-CO-CH_2-N}(C_2H_5)$; dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, platten Nadeln, aus Alkohol in kleinen Prismen; bei 25° löst es sich in 11,5 Theilen Wasser oder 96 Theilen Alkohol. — Er macht darauf aufmerksam, dafs die Amidosäuren[3]) mit Cyanamid *Kreatine*, die substituirten Amidosäuren aber *Kreatinine*[4]) liefern und unter diesen nur Methylglycocoll und α-Methylamidopropionsäure eine Ausnahme machen.

A. Huhn[5]) hat einige aromatische *Carbodiimide*[6]) untersucht. — Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in wasserfreiem, heissem Benzol vertheilten *α- oder β-Dinaphtylschwefelharnstoff* entsteht das *α-* bezw. *β-Carbodinaphthylimid*, $C(NC_{10}H_7)_2$. *α-Carbodinaphtylimid* krystallisirt in grofsen, farblosen Prismen, welche bei 93 bis 94° schmelzen. *β-Carbodinaphtylimid* wird in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 145 bis 146° erhalten. Beide Carbodiimide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroläther. Durch kochenden verdünnten Weingeist werden sie in *α-* bezw. *β-Dinaphtylharn-*

---

[1]) Identisch mit Glutz' Verbindung $C_8H_9S_2N_3$, JB. f. 1870, 412. — [2]) JB. f. 1874, 819; f. 1878, 350. — [3]) Compt. rend. 103, 211. — [4]) JB. f. 1880, 420; f. 1882, 380; f. 1883, 485; f. 1885, 639. — [5]) Ber. 1886, 2404. — [6]) Will, JB. f. 1881, 339 f. (Carbodiphenylimid u. s. w.).

stoff verwandelt. Schwefelwasserstoff wird von ihnen addirt, wenn derselbe in eine kochende Benzol-, Xylol- oder Cumollösung derselben eingeleitet wird, und zwar entsteht der α-Dinaphtylsulfoharnstoff schon beim Kochpunkt des Benzols, der isomere β-Dinaphtylsulfoharnstoff dagegen nur in kochendem Cumol. — Durch Erhitzen der Diimide mit Schwefelkohlenstoff auf 200° erhält man glatt *α- und β-Naphthylsenföl* [1]). — Aus *Phenyl-p-tolylthioharnstoff* und *Phenyl-o-tolylthioharnstoff* [2]) entstehen auf gleiche Weise, durch Entschwefelung mit Quecksilberoxyd in Benzol, unter Ausschlufs von Wasser, *Carbophenyl-p-tolylimid* und *Carbophenyl-o-tolylimid*, welche frisch destillirt mehr oder weniger bewegliche Liquida sind; sie erstarren allmählich glasartig, offenbar (?) in polymere Körper übergehend. Beim Erhitzen entsteht die flüssige Modification wieder. Der Siedepunkt der beiden Isomeren liegt bei 330°. Kochender verdünnter Alkohol bewirkt ihren Uebergang in *Phenyl-p-tolylharnstoff* und *Phenyl-o-tolylharnstoff*. Schwefelwasserstoff wird von ihnen aufgenommen unter Bildung der Sulfoharnstoffe. Schwefelkohlenstoff läfst aus ihnen bei 180 bis 200° Senföle entstehen, nämlich *Phenylsenföl* und *p-* resp. *o-Tolylsenföl*. Auch die beiden gemischten Carbodiimide sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether und Petroläther. — In concentrirter alkolischer Lösung setzt sich Carbophenyl-p-tolylimid mit Anilin um unter Bildung des *unsymmetrischen Diphenyl-p-Tolylguanidins*, $C(NC_6H_5, NHC_6H_5, NHC_7H_7)$; dieses krystallisirt aus Alkohol in Körnern und schmilzt bei 126 bis 127°, es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das in heifsem Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, ein röthliches, scheinbar amorphes Pulver, ist in Wasser schwer löslich. — *Unsymmetrisches Di-o-tolylphenylguanidin*, $C(NC_7H_7, NHC_7H_7, NHC_6H_5)$, entsteht aus Carbophenyl-o-tolylimid und o-Toluidin in Benzollösung; es bildet lange Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, aus concentrirten

[1]) JB. f. 1858, 350; f. 1881, 477. — [2]) JB. f. 1880, 538.

Lösungen krystallisirt es in Körnern. Das in Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3 . HCl$, bildet prismatische Krystalle; das *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, wird in orangegelben Tafeln erhalten. — *Symmetrisches Diphenyl-p-tolylguanidin*, $C(NC_7H_7)(NHC_6H_5)_2$, durch Einwirkung von Bleioxyd und p-Toluidin auf *Sulfocarbanilid* gewonnen, schmilzt bei 120 bis 121°; aus heifsem Alkohol krystallisirt es in Körnern, aus heifsem verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Das *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche Tafeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{19}N_3H_2Cl)_2 . PtCl_4$, ist ein rothgelbes Pulver. — *Symmetrisches Phenyldi-o-tolylguanidin*, $C(NC_6H_5)(NHC_7H_7)_2$, wurde sowohl aus Carbodi-o-tolylimid mit Anilin, als auch aus Di-o-tolylthioharnstoff mit Bleioxyd und Anilin dargestellt; es schmilzt bei 102°. Aus Alkohol krystallisirt es in Körnern oder verfilzten Nadeln, welche in Benzol und warmem Alkohol oder Aether leicht löslich sind. Das *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{21}N_3 . HCl$, bildet leicht lösliche Tafeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, scheidet sich aus concentrirter Lösung in orangegelben Tafeln aus.

G. Mc Gowan[1]) hat einige Derivate des *Schwefelharnstoffs* untersucht. — Trägt man in eine kalte verdünnte alkoholische (80 bis 90 proc.) Lösung des Schwefelharnstoffs *Trichlormethylsulfonchlorid*[2]) ein, so scheiden sich Nadeln des *Dischwefelharnstoffdichlorids*[3]), $(CS{=}N_2H_4)_2Cl_2$, ab; durch Aether wird dasselbe vollständig ausgeschieden und im Filtrat bleibt eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Das Dischwefelharnstoffchlorid wird analog dem Diselenharnstoffchlorid durch Alkalien zerlegt; mit Salzsäure läfst es sich unverändert kochen, während es sich mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Mit Salpetersäure oder Kalisalpeter setzt sich das Dichlorid in wässeriger Lösung um und liefert das *Dischwefelharnstoffdinitrat*, $(CSN_2H_4)_2(NO_3)_2$, in Prismen, welche sich, über 60° erhitzt, zer-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 188. — [2]) JB. f. 1869, 339; f. 1884, 1305. — [3]) JB. f. 1875, 719 (Chlorsulfoharnstoff).

setzen und in wässeriger warmer Lösung oder bei Zusatz von Alkalien Schwefel abscheiden. — Auch Chlorjod wirkt auf Schwefelharnstoff unter Bildung des Schwefelharnstoffdichlorids; mit Jodkalium in alkoholischer Lösung setzt es sich nach der Gleichung $(CSN_2H_4)_2Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2 + 2CSN_2H_4$ schnell um. Durch Zusammenreiben der beiden Verbindungen jedoch mit wenig Alkohol in kleinen Mengen erhält man das *Dischwefelharnstoffdijodid*, welches mit Benzol gewaschen und aus diesem krystallisirt in farblosen Prismen erhalten wird; es zersetzt sich beim Erwärmen und bei Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Aether unter Abscheidung von Jod. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen oder nach Zusatz von Alkali Schwefel ab; Erwärmen mit verdünnter Salzsäure bewirkt Abscheidung von Jod.

Nach S. M. Losanitsch[1]) krystallisirt reines *Sulfocarbanilid*[2]) aus einer schwach gesättigten, warmen alkoholischen Lösung in grofsen, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 151°; dieselben sind nach Arzruni rhombisch: $a:b:c = 0{,}7150:1:3{,}25917$ und zeigen die Flächen (001), (110), (111). Spaltbarkeit nach (001), welche Flächen auch Perlmutterglanz zeigen. Beobachtete Winkel: $(110):(1\bar{1}0) = 71^0\,8'$; $(110):(111) = 10^0\,7'$; $(110):(001) = 90^0\,2'$; $(111):(001) = 79^0\,53'$; Ebene der optischen Axen (100); scheinbarer Axenwinkel für Lithiumlicht 96° 10,5′; für Natriumlicht 95° 40′; für Thalliumlicht 95° 7′.

Nach C. Reimarus[3]) entsteht durch Einwirkung von *Methyljodid* auf *Dibenzylthioharnstoff*[4]) *Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl*, $CH_3SC(NHC_7H_7, NC_7H_7)$. Zur Darstellung desselben werden jene Körper zwei bis drei Stunden auf 100° erhitzt; das Reactionsproduct wird sodann in viel heifsem Wasser gelöst und durch Natriumcarbonat die neue basische Verbindung als Oel abgeschieden, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das *Sulfat* der Base, $C_{16}H_{18}N_2S \cdot H_2SO_4$, ist in Wasser und Alkohol leicht, in angesäuertem Wasser

---

[1]) Ber. 1886, 1821. — [2]) JB. f. 1873, 735; f. 1883, 719 (Diphenylthioharnstoff). — [3]) Ber. 1886, 2348. — [4]) Vgl. JB. f. 1882, 388 (Jodalkyle gegen Ditolylthioharnstoffe).

schwer löslich und schmilzt bei 145°. Das leicht lösliche *Chlorhydrat* krystallisirt in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 125°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{16}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in vierseitigen Prismen. Das *Jodhydrat*, $C_{16}H_{18}N_2S.HJ$, krystallisirt in prachtvollen Octaëdern, wenn der Harnstoff längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl stehen bleibt; dieselben sind schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol und schmelzen bei 99°. — Analog entsteht aus *Dibenzylthioharnstoff* und Aethyljodid das *Jodhydrat* des *Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyls*, $C_2H_5SC(NHC_7H_7,NC_7H_7).HJ$, in breiten Prismen, vom Schmelzpunkt 93°; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, fast gar nicht in Aether. Die freie Base wird durch Alkalien als Oel gefällt; das *Sulfat*, $C_{17}H_{20}N_2S.H_2SO_4$, derselben krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{17}H_{20}N_2SHCl)_2.PtCl_4$, bildet feine Nadeln. — Auf gleiche Weise wurden *Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl* und *-thioamyl* dargestellt, indessen noch nicht beschrieben.

F. Moine[1]) untersuchte das Verhalten der *Senföle* und des *Thiosinnamins* gegen zweibasische Säuren und deren Anhydride. — *Phtalsäure* und *Allylsenföl* liefern im molekularen Mengenverhältnifs, auf 145° erhitzt, neben Carbonylsulfid *Allylphtalimid*[2]), $C_6H_4 = [-CO-O-C(NC_3H_5)-]$. Dieses vereinigt sich mit Brom zu dem *Dibromid*, $C_6H_4 = [-CO-O-C(NC_3H_5Br_2]-)$, welches bei 108 bis 109° schmilzt. Das auf gleiche Weise aus Bernsteinsäure erhaltene *Allylsuccinimid*, $C_2H_4-(CO-N(C_3H_5)-CO-)$, ist eine helle Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, welche bei 244 bis 245° (730 mm) siedet; $d_0 = 1{,}1543$; $d_4^{10} = 1{,}1432$; $d_4^{56} = 1{,}1112$; $d_4^{100} = 1{,}0677$; es ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, destillirt beinahe unzersetzt und vereinigt sich mit Brom. Ebenso entsteht aus *Bernsteinsäure* und *Phenylsenföl* neben wenig Succinanilid das *Phenylsuccinimid*[3]). *Malonsäure* giebt unter gleichen Bedingungen

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 201. — [2]) JB. f. 1881, 407. — [3]) JB. f. 1872, 703 (Succinanilid).

Acetanilid und *Malondianilid* [1]); *Camphersäure*, mit *Allylsenföl* erhitzt, bildet *Allylcamphersäureïmid*, $C_8H_{14}(-CO-NC_3H_5-CO)$, welches bei 48 bis 49° schmilzt, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether ist. — Phtalsäureanhydrid reagirt bei 145° nicht mit Allylsenföl. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* mit *Allylthioharnstoff* auf 155° entsteht *Allylphtalimid* und Phtalimid; auf gleiche Weise erhält man aus *Camphersäureanhydrid* bei 170° das oben erwähnte *Allylcamphersäureïmid* und Camphersäureïmid.

H. Stolte [2]) hat durch Einwirkung von *Natriumselenid* auf *Isocyanphenylchlorid* [3]), $C_6H_5NCCl_2 + Na_2Se = 2NaCl + C_6H_5NCSe$, *Phenylselensenföl* erhalten. — Das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge, Eindampfen der Lösung, Trocknen und Pulvern erhaltene Natriumselenid wurde im Ueberschuss mit Isocyanphenylchlorid zusammengebracht und letzteres zur Mäſsigung der Reaction mit Aether verdünnt. Die ätherische Lösung hinterläſst verdunstet das *Phenylselensenföl*, C_6H_5NCSe, welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ein gelbrothes Oel bildet; dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und besitzt einen nur schwachen Geruch. Die ätherische Lösung des Phenylselensenföls giebt mit Ammoniak den *Monophenylselenharnstoff* [4]), mit Anilin den *Diphenylselenharnstoff*, $CSe(NHC_6H_5)_2$, welcher aus Alkohol krystallisirt und bei 186° unter Zersetzung schmilzt.

A. Verneuil [5]) hat Seine Untersuchungen [6]) über Stickstoffverbindungen des Selens nunmehr im Zusammenhange veröffentlicht. — Eine Verbindung des *Selenharnstoffs mit Chlorsilber*, $2CSeN_2H_4 . AgCl$, wird erhalten, indem man 1 g Selenharnstoff in 80 g Wasser bei 40° löst, mit 5 ccm Chlorwasserstoffsäure versetzt und zu der filtrirten Lösung $^1/_3$ Aequivalent Silbernitrat in 2procentiger, auf 40° erwärmter wässeriger Lösung hinzufügt; die Verbindung mit Chlorsilber krystallisirt in weiſsen Nadeln. — Selenharn-

---

[1]) JB. f. 1884, 1110. — [2]) Ber. 1886, 2350. — [3]) JB. f. 1874, 813. — [4]) Siehe Stolte, diesen JB.: Organometallverbindungen. — [5]) Ann. chim. phys. [6] 9, 289. — [6]) JB. f. 1884, 508; f. 1885, 649.

stoff giebt in verdünnter, mit $^1/_2$ Aequivalent *Quecksilberchlorid* versetzter Lösung weiſse Nadeln der *Verbindung* $4(CSN_2H_4).HgCl_2$. Gleiche Aequivalente von Selenharnstoff und Quecksilberchlorid vereinigen sich in verdünnter wässeriger Lösung zu der in Nadeln krystallisirenden *Verbindung* $2CSN_2H_4.HgCl_2$. Auch mit Kupfersulfat liefert Selenharnstoff einen weiſsen, mit Kupferchlorid einen gelatinösen Niederschlag. Mit Ferrisulfat giebt Selenharnstoff sofort eine Fällung des *Oxytriselenharnstoffsulfats.* — Ein langsamer, durch Luft verdünnter Chlorstrom giebt in der wässerigen Lösung des *Selencyankaliums* (1:10) eine Fällung eines rothen Körpers[1]), welcher bei fortgesetztem Einleiten von Chlor in eine gelbe Verbindung übergeht. Diese letztere ist *Cyantriselen* oder *Selenselenocyanat*, $(CN)_2Se_3 = (CNSe)_2Se$; es krystallisirt aus Chloroform in goldgelben Täfelchen, aus Wasser scheidet es sich in Nadeln ab, seine Lösungen in Aether und Alkohol zersetzen sich unter Abscheidung von Selen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es nach der Gleichung $2(CN)_2S_3 + 2H_2O = 4HCN + SeO_2 + 5Se$; bei Gegenwart von Calciumcarbonat dagegen unter Bildung von *Selencyansäure*, $2(CN)_2S_3 + 3CaCO_3 = 2(CNSe)_2Ca + CaSeO_3 + Se + 3CO_2$. — Im Vacuum auf 108° erhitzt, zersetzt sich Cyantriselen und es entsteht *Cyanmonoselen*[4]), $(CN)_2Se$, welches in Form eines krystallinischen Sublimats erhalten wird; es riecht sehr stark zum Niesen reizend, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich dagegen in kaltem Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch kochendes Wasser wird das Cyanmonoselen in Cyanwasserstoff, Selenigsäure und Selen zerlegt, in der Kälte dagegen entsteht Cyantriselen, neben Selencyanammonium, Selenigsäure und Cyanwasserstoff. Die beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Selencyankalium sich anfänglich ausscheidende rothe Verbindung ist ein *Doppelsalz* von Selenselenocyanat und Selencyankalium: $(CNSe)_2Se.CNSeK.H_2O$; man erhält dieses auch, wenn Selenselenocyanat mit der berechneten Menge Selencyankalium in

---

[1]) JB. f. 1860, 238; Ann. chim. phys. [6] 9, 326; Compt. rend. **103**, 144; Bull. soc. chim. [2] **46**, 193. — [4]) JB. f. 1861, 341.

alkoholischer Lösung (90proc.) versetzt wird. Die alkoholische Lösung des reinen Doppelsalzes zersetzt sich sehr bald unter Ausscheidung von Selen und hinterläfst nach dem Verdampfen die *Verbindung* $C_3N_3Se_3K = (CNSe)Se(CN).CNSeK$. Die analoge *Ammoniumverbindung*, $(CNSe)Se(CN).CNSeNH_4$, entsteht durch längeres Kochen des Selenselenocyanats mit wasserhaltigem Aether und auch durch Einwirkung von Chlor auf Selencyanammonium. Die entsprechende Natriumverbindung konnte nicht erhalten werden. — Neben dem Selenselenocyanat entsteht bei Einwirkung eines sehr verdünnten Chlorstroms auf Selencyankalium etwas Cyanmonoselen. — Brom wirkt wie Chlor auf Selencyankalium, während Jod nur bis zur Bildung des *Doppelsalzes* $C_3N_3Se_4K.H_2O$ einwirkt. — Eine concentrirte Lösung von *Selenharnstoff* liefert, mit überschüssiger *Salzsäure* versetzt und im Vacuum verdunstet, farblose Blätter, in welcher wahrscheinlich das *Chlorhydrat*, $2CSe(NH_2)_2.HCl$, vorliegt. Ebenso wurde ein *Nitrat* des Selenharnstoffs als weifser, krystallinischer Niederschlag erhalten; beide Salze oxydiren sich an der Luft.

Die sich an Obiges anschliefsenden Mittheilungen Verneuil's über *Selenstickstoff* haben schon nach einer früheren Veröffentlichung Berücksichtigung [1]) gefunden.

Harnsäure und Abkömmlinge.

G. Ciamician und P. Magnaghi [2]) haben Ihre Beobachtungen, betreffend die Ueberführung des *Alloxans* in *Tetrachlorpyrimidin* [3]) auch an anderer Stelle mitgetheilt.

Nach R. Behrend [4]) entsteht durch Kochen des *Dibromoxymethyluracils* [5]) mit Alkohol in glatter Reaction, entsprechend der Gleichung $C_5H_6Br_2N_2O_3 = C_5H_5BrN_2O_2 + HOBr$, *Bromethyl-*

[1]) JB. f. 1882, 243. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 173. — [3]) JB. f. 1885, 658. — [4]) Ann. Chem. 236, 57. — [5]) JB. f. 1885, 655.

uracil [1]). Der Alkohol wird durch die abgespaltene Unterbromigsäure zu Aldehyd oxydirt und es bildet sich zugleich ein wenig Essigäther. Das Dibromoxymethyluracil giebt mit Alkalien behandelt beide Bromatome ab; die entstehenden Körper konnten noch nicht untersucht werden, doch wurde festgestellt, dafs sich weder Harnstoff noch Ammoniak bildet. Auch beim Kochen mit Wasser wird Dibromoxymethyluracil zersetzt unter Bildung eines flüchtigen schweren Oeles vom Geruch des Aethylenbromids. — *Dichloroxymethyluracil*, $C_5H_6Cl_2N_2O_3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf in der vier- bis fünffachen Menge Wasser suspendirtes Methyluracil, bis die Lösung gerade dauernd grünlich gefärbt wird. Das Dichloroxymethyluracil ist weniger zersetzlich als die analoge Bromverbindung; es krystallisirt aus Wasser in tafelförmigen, von Grünhut untersuchten Krystallen; dieselben sind asymmetrisch; $a : b : c = 0{,}9468 : 1 : 2$; $\alpha = 105^0 6'$; $\beta = 48^0 35'$; $\gamma = 55^0 21'$; $A = 79^0 12'$; $B = 49^0 44'$; $C = 56^0 49'$; beobachtete Flächen: (100), (010), (001), $(1\bar{2}0)$; beobachtete Winkel: (100) : (010) = 49° 44' : (100) : (001) = 59° 49'; (100) : $(1\bar{2}0)$ = 88° 58,5'; (010) : $(\bar{1}\bar{2}0)$ = 34° 4'; (001) : (010) = 79° 12'; (001) : $(1\bar{2}0)$ = 77° 45'. Spaltbarkeit nach (001). Durch Kochen mit Wasser erleidet die Verbindung langsam Zersetzung unter Bildung eines nach Chloroform riechenden Oeles. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° findet vollständige Zersetzung statt, wobei neben Ammoniak noch nicht untersuchte Producte entstehen. Durch kochenden Alkohol wird es nicht zersetzt, bei höherer Temperatur, 140 bis 150°, ein bis jetzt nicht untersuchter Körper gebildet. In Alkohol und Aether ist Dichloroxymethyluracil ziemlich löslich. Erwärmt man dasselbe mit überschüssigem Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, so entsteht *Chlormethyluracil*, $C_5H_5ClN_2O_2$; dieses kann durch Krystallisation aus Wasser oder Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden. Es ist in Wasser und Alkohol schwer, in Aether fast nicht löslich und bildet stark lichtbrechende Nädelchen. — Durch concentrirte Salpetersäure wird *Dibromoxymethyluracil* zu *Dibrom-*

[1]) JB. f. 1885, 655.

barbitursäure[1]) oxydirt. Man trägt jenes in kalt gehaltene, rothe, rauchende Salpetersäure zu kleinen Mengen ein, so lange es gelöst wird, beim Stehen scheidet sich die Dibrombarbitursäure aus; die Mutterlauge giebt mit Wasser verdünnt ein nach Chlorpikrin riechendes Oel und hinterläfst beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure gereinigte Dibrombarbitursäure bildet nach Grünhut rhombische Krystalle, an denen nur die drei Pinakoïde auftreten. Durch Bromwasser wird sie in *Tribromacetylharnstoff*[2]) übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 158° (nach Baeyer bei 148°) liegt. — Aus 100 g Methyluracil kann man 240 g Dibromoxymethyluracil und aus diesem 120 g Dibrombarbitursäure gewinnen. — *Dichlorbarbitursäure*, $C_4H_2Cl_2N_2O_3$, entsteht, wenn man 5 bis 7 g Dichloroxymethyluracil in kleinen Mengen in 8 bis 10 ccm heisse, rothe, rauchende Salpetersäure einträgt; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden in kaltem Wasser in Lösung gebracht und diese über Schwefelsäure verdunstet. Die genannte Säure krystallisirt neben Nädelchen einer anderen Substanz in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Diese sind nach Grünhut rhombisch; $a : b : c = 0{,}7766 : 1 : 0{,}8929$ und isomorph mit denen der Dibrombarbitursäure. Beobachtete Flächen: (100), (010), (001), (430), (110), (560), (120), (014), (035), (212), (7.16.8); beobachtete Winkel: (100):(110) = 37° 50'; (100):(120) = 56° 59'; (010) : (560) = 46° 18'; (010) : (430) = 59° 15'; (001): (014) = 12° 35'; (010) : (035) = 61° 52'; (100) : (212) = 43° 23'; (001) : (212) = 50° 53'; (120) : (7 . 16 . 8) = 27°. Spaltbarkeit nach (010). Dichlorbarbitursäure ist in Wasser leicht, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Die Mutterlaugen der Dichlorbarbitursäure geben mit Zinnchlorür einen Niederschlag, bestehend aus feinen Nädelchen oder tafelförmigen Krystallen; die letzteren sind wasserhaltige *Barbitursäure*, $C_4H_4N_2O_3 . 2H_2O$, während die Nädelchen ein intermediäres Reductionsproduct zwischen Dichlorbarbitursäure und Barbitursäure zu sein scheinen. Die früher für Dibromoxymethyluracil gegebene Formel [–NH–CO

[1]) JB. f. 1863, 634. — [2]) JB. f. 1864, 635.

$-NH-CO-CBr_2-C(OH)(CH_3)-]$ wird durch die neuen Beobachtungen bestätigt.

R. List[1]) hat das Condensationsproduct aus *Thioharnstoff und Acetessigäther*[2]) untersucht; zur Darstellung desselben werden 13 g Acetessigäther (1 Mol.), 8 g Thioharnstoff (1 Mol.) und 10 ccm absoluter Alkohol mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt einige Tage stehen gelassen, sodann stellt man die Reactionsmasse im Vacuum über Schwefelsäure zur Entfernung von Alkohol und Wasser. Das krystallinische Product zerfällt mit Wasser behandelt in seine Componenten, mit alkoholischem Kali gekocht, erstarrt die Lösung, indem sich das Kaliumsalz des Thiomethyluracils ausscheidet. Die Condensation vollzieht sich leicht nur mit einem noch viel Rhodanammonium enthaltenden Thioharnstoff und wenn mit kleinen Mengen gearbeitet wird. — Aus dem Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirt das *Thiomethyluracil*, $(CH_3-\overline{C=CH-CO-NH-CS-N}H-)$, in Aggregaten von unregelmäfsigen, sechsseitigen Blättchen; es ist in Alkohol und Aether nahezu unlöslich, in Wasser, auch kochendem, schwer löslich; 1000 g Wasser von 21° lösen 0,549 g; es zersetzt sich, über 280° erhitzt, unter Braunfärbung. Dieselbe Verbindung entsteht durch Erhitzen von Acetessigäther und Thioharnstoff. Versetzt man die wässerige Lösung des Uracils mit Silbernitrat, so fällt das voluminöse, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak unlösliche *Silbersalz*, $C_5H_4Ag_2N_2SO$, nieder; ebenso erhält man mit Kupfersulfat das amorphe, hellgelbe *Kupfersalz*, $C_5H_4CuN_2SO$; mit Quecksilberchlorid das *Quecksilbersalz*, $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$, in mikroskopisch feinen Nädelchen; mit Bleiacetat entsteht keine einheitliche Fällung. Das *Kaliumsalz*, $C_5H_5KN_2SO . {}^1/_2H_2O$, durch Kochen des Thiomethyluracils mit alkoholischem Kali erhalten, bildet Aggregate kleiner Nädelchen, dasselbe wird durch Kohlensäure zersetzt. Das *Natriumsalz*, $C_5H_5NaN_2SO . 2H_2O$, mit Natriumalkoholat dargestellt, besteht aus grofsen, hellen Krystallen, die an der Luft verwittern. Die Lösungen der Alkalisalze geben folgende Fällungen: mit Kupfersulfat schmutziggrün,

---

[1]) Ann. Chem. 236, 1. — [2]) Nencki und Sieber, JB. f. 1882, 383.

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat weifs, mit Mangan, Nickel und Kobalt beim Kochen flockig. Salze mit zwei Atomen Kalium oder Natrium konnten nicht erhalten werden. — Kocht man Thiomethyluracil (1 Mol.) mit Natriumalkoholat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.), so entsteht der *Methyläther*; $C_6H_8N_2SO$, welcher aus Alkohol in prismatischen Blättchen, aus kochendem Wasser in verfilzten Nadeln, mit Krystallwasser, das an der Luft entweicht, krystallisirt. Er erweicht bei 210°, schmilzt bei 219 bis 220° und sublimirt unzersetzt; er löst sich in Alkalien und Säuren. Die ammoniakalische Lösung des *Methyläthers* giebt mit Silbernitrat ein *Silbersalz*, $C_6H_7AgN_2SO$. Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther des Thiomethyluracils*, $C_7H_{10}N_2OS$, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145°. — *Thiomethyluracilessigäther*, $C_9H_{12}N_2SO_3$, aus dem Natronsalz des Thiomethyluracils und Chloressigäther dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143°. Mit alkoholischem Natron verseift, giebt er *Thiomethyluracilessigsäure*, $C_7H_8N_2SO_3$, welche in kochendem Wasser und kochendem Alkohol löslich ist und in diamantglänzenden Nadeln aus ersterem krystallisirt; sie bräunt sich bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 204°. — *Thiomethyluracil* löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, aus welcher Lösung nach mehrtägigem Stehen eine unbeständige Verbindung krystallisirt, wahrscheinlich ein Additionsproduct, das, aus der Mutterlauge herausgenommen, in Thiomethyluracil und Bromwasserstoff zerfällt. Trockenes Brom und Chlor reagirt energisch mit Thiomethyluracil unter Bildung verschiedener Producte. Bei Gegenwart von Wasser reagirt Brom im Sinne der Gleichung $C_5H_6N_2SO + 12Br + 6H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + H_2SO_4 + 10BrH$, es entsteht *Dibromoxymethyluracil* [1]); analog bildet sich mit Chlor das *Dichloroxymethyluracil*, $C_5H_6Cl_2N_2O_3$, welches sich in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heifsem Wasser oder Alkohol löst. Jod wirkt weder in alkalischer noch in neutraler, wässeriger Lösung auf Thiomethyluracil ein. — Durch Kochen mit Bleiacetat

---

[1]) JB. f. 1885, 655.

oder Bleioxyd wird Thiomethyluracil in *Methyluracil*[1]) verwandelt; der Versuch, das Schwefelatom des Thiomethyluracils durch Imid zu ersetzen, indem man jenes mit Bleioxydhydrat und Ammoniak behandelte, gelang nicht. — Thiomethyluracil mit concentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erhitzt, lieferte Methyluracil, ebenso wirkte Essigsäureanhydrid bei 180 bis 190°. — Thiomethyluracil mit concentrirtem Ammoniak auf 140 bis 150° erhitzt, führte ebenfalls zu Methyluracil; auch der Methyläther des Thiomethyluracils giebt mit concentrirter Salzsäure erhitzt Methyluracil neben Methylmercaptan, in den Aethern sind also die Alkyle an Schwefel gebunden.

A. Köhler[2]) berichtete über Nitroderivate des *Methyluracils*[3]). — *Nitrouracilcarbonsäure*, $C_5H_3N_3O_6 . 2H_2O$, wird wie folgt gewonnen. 2 g Methyluracil werden mit 5 ccm gleicher Theile rother rauchender Salpetersäure, und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 übergossen; die dunkelbraune Flüssigkeit läfst man 24 Stunden stehen und erwärmt dann vorsichtig bis zum Aufhören der Gasentwickelung und bis die Flüssigkeit hellgelb geworden. Die sich beim Stehen ausscheidenden Krystalle werden in kaltem Wasser gelöst, wobei geringe Mengen der Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ (s. u.) ungelöst bleiben, und wird die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Die anschiefsenden Krystalle der neuen Säure sind nach Grünhut rhombisch; $a:b:c = 0,323:1:1,081$; beobachtete Flächen: (010), (110), (011); gemessene Winkel: (010) : (110) = 72° 6,5′ und (010) : (011) = 42°46′; Spaltbarkeit nach (011). Sie verlieren an der Luft Krystallwasser und zersetzen sich oberhalb 230° ohne zu schmelzen, indem sie Kohlensäure abspalten und *Nitrouracil*[4]) liefern. — Das *saure Kalisalz* der *Nitrouracilcarbonsäure*, $C_5H_4N_3O_3K$, giebt in heisser concentrirter Lösung mit Silbernitrat das schwere, gelbe *Silbersalz* $C_5H_3N_3O_7Ag_2$, mit Bleinitrat das *Bleisalz* $C_5H_3N_3O_7Pb . {}^1/_2H_2O$, in weifsen Nädelchen. In wässeriger Lösung spaltet die Nitrouracilcarbonsäure beim Kochen Kohlensäure ab unter Bildung von Nitrouracil. Nitrouracilcarbonsäure oder das Kaliumsalz derselben liefern in Alko-

[1]) JB. f. 1885, 654. — [2]) Ann. Chem. 236, 32. — [3]) JB. f. 1885, 654. — [4]) Daselbst 656.

hol beim Einleiten von Chlorwasserstoff *Nitrouracilcarbonsäureäther*, $C_7H_7N_3O_6$, welcher in Alkohol und Wasser schwer löslich ist, in monoklinen Prismen krystallisirt und bei 250° unter Zersetzung schmilzt; er wird durch Alkalien und Ammoniak schon in der Kälte verseift; das *Ammoniaksalz* der Nitrouracilcarbonsäure scheidet sich in feinen Nädelchen ab. — Durch Reduction der Nitrouracilcarbonsäure mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure von 25 Proc. entsteht unter heftiger Reaction, welche durch Abkühlen zu mäfsigen ist, die *Amidouracilcarbonsäure*, $C_5H_5N_3O_4$; die Ausbeute ist schlecht, man erhält die Säure leichter durch Verseifung ihres Aethers, indem man denselben in Kalilauge löst und die Lösung nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Durch Salzsäure wird sodann die neue Säure gefällt, welche aus heifsem Wasser in gelblichen Nädelchen krystallisirt. Mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft, giebt sie die Murexidreaction. Auf 150 bis 160° erhitzt, wird die Amidouracilcarbonsäure braun, spaltet Kohlensäure ab und liefert *Amidouracil*[1]). Das *Kaliumsalz der Amidouracilcarbonsäure*, $C_5H_6N_3O_5K . H_2O$, entsteht in gelben Nadeln beim Einengen der Säure mit der berechneten Menge Kalilauge; es verliert bei 150° ein Molekül Wasser. Demselben wird die Constitution $NH_2CONH - C(COOH) = C(NH_2) - COOK . H_2O$ zugeschrieben; in dem durch Umsetzung desselben mit Metallsalzen erhaltenen anderen Salze soll die Lactambildung wieder hergestellt sein und das andere Carboxyl die sauren Eigenschaften bedingen (? *R.*). Das *Baryumsalz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba . 1^1/_2 H_2O$, fällt amorph aus, ist in Wasser schwer löslich und verliert bei 140° das Krystallwasser. Das *Silbersalz*, $C_5H_4N_3O_4Ag$, ein krystallinischer Niederschlag, ist in Wasser unlöslich. Das *Bleisalz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$, bildet in Wasser schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nädelchen. Das Quecksilbersalz ist gelb-amorph, das Kupfersalz grün und amorph. — Reducirt man den Nitrouracilcarbonsäureäther mit Zinn und Salzsäure, so entsteht ein Gemisch von *Amidouracil-*, $C_7H_9N_3O_4$, und *Oxyuracilcarbonsäureäther*, $C_7H_8N_2O$, und zwar der letztere in

[1]) JB. f. 1885, 657.

gröfserer Menge, wenn die Reduction in der Wärme ausgeführt wird; eine Trennung derselben gelingt nicht; das ohne Erwärmen dargestellte Reactionsproduct liefert verseift reine *Amidouracilcarbonsäure.* Das Gemisch der Säureäther ist in heissem Wasser schwer löslich und bildet feine, bei 260° schmelzende Nadeln. — Uebergiefst man 4 g *Methyluracil* mit 10 ccm rauchender Salpeter- und Schwefelsäure und fügt 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, so tritt heftige Reaction ein; die dickflüssige Reactionsmasse scheidet auf Zusatz von Wasser *Nitrouracil* [1]) ab. — Die *Verbindung* $C_5H_2N_4O_5$ (siehe oben) entsteht bis zu 50 Proc. nach folgendem Verfahren: 2 g Methyluracil, 5 g eines Gemisches von gleichen Theilen rother, rauchender Salpetersäure und solcher vom specifischen Gewicht 1,5 erwärmt man und erhält die nach Ablauf der Reaction hellgelb gewordene Lösung noch einige Zeit im Sieden. Die beim Erkalten krystallisirte Masse wird mit Wasser und Alkohol behandelt zur Entfernung der Nitrouracilcarbonsäure; der schwer lösliche Rückstand, aus obiger Verbindung bestehend, wird aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe wird bei höherer Temperatur durch Säuren zersetzt. Das *Ammonsalz* derselben, $C_5HN_4O_5(NH_4) . \frac{1}{2}H_2O$, bildet gelbe Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt und verpufft beim Erhitzen. Das *Kaliumsalz*, $C_5HN_4O_5K . 1\frac{1}{2}H_2O$, in der Kälte dargestellt und vorsichtig aus Wasser krystallisirt, besteht aus rothen, prismatischen Nadeln, welche auch aus dem Ammonsalz durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat erhalten werden. — Ebenso kann das *Baryumsalz*, $(C_5HN_4O_5)_2Ba . 4H_2O$, dargestellt werden, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Das Quecksilbersalz ist weifs amorph; das Kupfersalz dunkelgrün krystallinisch. — Mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure in der Kälte reducirt, geht die schwer lösliche Verbindung $C_5H_2N_4O_5$, durch Umwandlung der vorhandenen Nitrogruppe in eine *Amidoverbindung*, $C_5H_4N_4O_3 . H_2O$, über; diese fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelben Nädelchen aus, welche bei 120°

---

[1]) JB. f. 1885, 656.

das Krystallwasser verlieren. Sie giebt mit Chlorwasser verdampft und mit Ammoniak betupft die Murexidreaction.

Nach E. von Brücke[1]) läfst sich die *Guaninreaction*[2]) mit Salpetersäure in folgender Weise ausführen: Guanin wird mit Salpetersäure, der die Hälfte Wasser zuzusetzen ist, auf dem Wasserbade vollkommen eingedampft; zu dem gelben Rückstande wird tropfenweise Kali zugesetzt, bis die entstehende gelbrothe Färbung nicht mehr intensiver wird. Eine kleine Menge der Lösung giebt, vorsichtig über freiem Feuer verdampft, eine rothe, dann purpurfarbene, schliefslich indigblaue Färbung. Dieselbe tritt gerade so auf mit *Xanthin*; in beiden Fällen ist sie nicht beständig, sondern verändert sich an der Luft, indem Wasseraufnahme und Rückbildung eines wasserhaltigen gelbrothen Körpers stattfindet. Der Farbenwechsel findet auch statt, wenn statt des Kali's Barytwasser angewandt wird, und es läfst sich dann die blaue Färbung unter Ausschlufs von Feuchtigkeit conserviren, während es an feuchter Luft schliefslich einem Chamoisgelb Platz macht.

Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

F. Krafft[3]) veröffentlichte eine dritte Abhandlung über *höhere Normalparaffine*[4]). Er bereitete fünf derselben, indem Er Natrium auf die, durch Einleiten von Jodwasserstoff in die entsprechenden normal-primären Alkohole dargestellten Alkyljodide mit halb so vielen Kohlenstoffatomen einwirken liefs. — *Diheptyl* oder *Tetradecan*, $C_{14}H_{30}$[5]), gewann Er derart aus Heptyljodid[6]); *Dioctyl* oder *Hexadecan* (*Cetan*), $C_{16}H_{34}$[5]), aus *Octyljodid*, woraus vor längerer Zeit schon Zincke[7]) diesen später von Eichler[8]),

---

1) Monatsheft. Chem. 7, 617. — 2) JB. f. 1857, 411. — 3) Ber. 1886, 2218. — 4) Die erste und zweite Abhandlung s. JB. f. 1882, 43; in Ansehung der im JB. für 1883, 865 besprochenen Arbeit desselben Autors könnte die vorliegende Abhandlung füglich auch als vierte über synthetische Paraffine bezeichnet werden. (*C. L.*) — 5) JB. f. 1882, 44; f. 1883, 866. — 6) Vgl. auch Sorabji, JB. f. 1885, 663. — 7) JB. f. 1869, 373. — 8) JB. f. 1879, 495.

Lachowicz[1]) und kürzlich auch Sorabji[2]) beschriebenen Kohlenwasserstoff erhalten hatte. *Dinonyl* oder *Octadecan*, $C_{18}H_{38}$[3]), stellte Er aus *Nonyljodid*, $C_9H_{19}J$, dieses aus *Nonylalkohol*, $C_9H_{20}O$, dar; die Synthese dieses letzteren geschah nach dem früher[4]) beschriebenen allgemeinen Verfahren durch Ueberführung der *Nonoxylsäure*[5]) in *Nonoxylaldehyd* und *Nonylacetat* und Verseifung dieses Esters. *Didecyl* oder *Eicosan*, $C_{20}H_{42}$[6]), wurde mittelst *Decyljodid*, $C_{10}H_{21}J$, aus Decylalkohol[4]) gewonnen; es scheint mit dem von Lippmann und Hawliczek[7]) verarbeiteten Kohlenwasserstoff aus Braunkohlenparaffin identisch zu sein. Zur Synthese des *Dicetyls* oder *Dotriacontans*, $C_{32}H_{66}$, endlich diente, ebenso wie in den von Sorabji[2]) und Alechin[8]) mitgetheilten Arbeiten, das *Hexadecyljodid*[9]). — Die von Krafft in dieser Abhandlung über die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen gemachten Angaben sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermometer im Dampf)	Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°)	
Kohlenwasserstoffe:		bei 15 mm Druck	eben geschmolzen	
$C_{14}H_{30}$	5,4°	129,5°	0,7738	
$C_{16}H_{34}$	18,2°	157,5°	0,7754	
$C_{18}H_{38}$	28,0°	181,5°	0,7766	
$C_{20}H_{42}$	36,7°	205°	0,7776	
$C_{32}H_{66}$	70,0°	310°	0,7810	
Jodide:		bei 15 mm Druck	bei 0°	bei 16°
$C_8H_{17}J$	—	99°	1,355	1,337
$C_9H_{19}J$	(Oel)	117°	1,3052	1,2874
$C_{10}H_{21}J$	(in der Kälte kryst. Oel)	132°	1,2768	1,2599
$C_{16}H_{33}J$	23°	211°	—	—

[1]) JB. f. 1883, 523. — [2]) JB. f. 1885, 662, wo irrthümlich Sorobaji steht. — [3]) JB. f. 1882, 44; f. 1883, 867; vgl. Sorabji, a. a. O. — [4]) JB. f. 1883, 865. — [5]) JB. f. 1877, 955; f. 1878, 736; auch f. 1882, 760. Krafft schreibt *Nonylsäure*. — [6]) JB. f. 1882, 44. — [7]) Vgl. JB. f. 1879, 365. — [8]) Chemiker-Zeitung 9 (1885), 62. Die Versuche rührten von Lebedew her. — [9]) Wie V. Meyer in einer Anmerkung zu der Arbeit von E. A. v. Schweinitz über Octylbenzol (dieser JB.: Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe) mittheilt, hat auch Breithaupt das *Dicetyl* auf diesem Wege dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 71°, der Siedepunkt zwischen denjenigen des Schwefels (448°) und des Phosphorpentasulfids (518°).

	Schmelz-punkt	Siedepunkt (corr., resp. Thermometer im Dampf)		Specifisches Gewicht (bezogen auf Wasser von 4°)		
Alkohole:		bei 15 mm	bei 760 mm	bei 0°	bei 10°	bei 20°
$C_9H_{20}O$	— 5°	107,5°	213,5°	0,8415	0,8346	0,8279
$C_{10}H_{22}O$	—	—	231°	—	—	—

L. M. Norton und C. W. Andrews[1]) studirten die Einwirkung hoher Temperatur auf einige *Paraffine*. Zwar sind die aus solchen durch Glühhitze gebildeten Producte bereits vielfach untersucht worden; allein es handelte sich bei den bezüglichen Arbeiten fast durchgängig um ein complicirtes Gemenge als Ausgangsmaterial: so bei denen von Thorpe und Young[2]), Prunier[3]), Wagner[4]), Liebermann und Burg[5]), Letny[6]), Armstrong[7]) und Williams[8]). Berthelot[9]) hingegen zog speciell das Methan, Aethan und Pentan in den Kreis Seiner umfassenden Untersuchungen. Die Autoren der vorliegenden Abhandlung experimentirten mit drei flüssigen, aus Gasolin sorgfältig isolirten Paraffinen: *Hexan*, vom Siedepunkt 68° und dem specifischen Gewicht 0,6745 (bei 18°, auf Wasser von 4° bezogen), *Isohexan* (Propylisopropyl), vom Siedepunkt 64°, und *Pentan* vom Siedepunkt 35 bis 37,5° und dem specifischen Gewicht 0,6323 (bei 17°, auf Wasser von derselben Temperatur[10]) bezogen). Die unter Mitwirkung von H. P. Talbot und H. W. Tyler ausgeführten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Dämpfe unter dem Drucke eines Kohlensäurestromes langsam durch ein erhitztes Glas- oder auch wohl Porcellanrohr strichen und die gebildeten Producte alsdann eine Kühlvorrichtung, ammoniakalisches Kupferchlorür und eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu passiren hatten. Die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe wurde bei starker Rothglühhitze, die des Hexans in einem besonderen Versuche auch bei einer niedrigeren Temperatur,

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 1. — [2]) JB. f. 1871, 426. — [3]) JB. f. 1873, 347; f. 1879, 317. — [4]) JB. f. 1875, 1146. — [5]) JB. f. 1878, 1171; vgl. auch Salzmann und Wichelhaus, ebendaselbst. — [6]) Daselbst 1172. — [7]) JB. f. 1884, 1816. — [8]) Daselbst 1817; auch 514. — [9]) JB. f. 1866, 518. — [10]) = 0,6316, bezogen auf Wasser von 4°. (*C. L.*)

gegen 700°, vorgenommen, nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Reaction bei etwa 600° beginne. Die Art und Menge der Producte erhellt aus der folgenden Zusammenstellung:

	Normalhexan		*Isohexan*	*Pentan*
	bei 700°:	bei heller Rothgluth:		
Hexylen:	sehr wenig	sehr wenig	sehr wenig	
Amylen:	sehr wenig	sehr wenig	Spuren	Spuren?
Butylen:	wenig	nichts	mäſsig viel	
Propylen:	viel	viel	viel	viel
Aethylen:	nichts	viel	viel	viel
Butin:	wenig	wenig	wenig	wenig
Benzol:	nichts	wenig	nichts	nichts
Nicht absorbirbare Gase:	mäſsig viel	viel	viel	viel

Durch Kupferchlorür fällbare Kohlenwasserstoffe der *Acetylen*reihe waren höchstens in Spuren, aus Hexan bei 700° garnicht entstanden. Bei Rothgluth bildete sich aus letzterem eine geringe Menge bei 100 bis 160° siedender, höherer Grenzkohlenwasserstoffe. Ein Theil der Dämpfe entging stets der Zersetzung. Andererseits trat in der Glühhitze immer etwas Theerbildung, bei Isohexan und Pentan auch Abscheidung von Kohle ein. — Das einmal gefundene Benzol wurde durch Ueberführung in Anilin identificirt; die Nitrirung erfolgte schon bei 0°, wonach auf Grund der Beobachtungen von Wreden[1]) eine etwaige Bildung des Nitrobenzols aus Hexahydrobenzol ausgeschlossen erscheint. — Das von der Zersetzung des Normalhexans und Pentans herrührende *Butintetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, bildete farblose, in Alkohol lösliche, sublimirbare Nadeln, welche je nach dem Reinheitszustande bei 112 bis 116° schmolzen; es ist wahrscheinlich identisch mit den von Caventou[2]), Henninger[3]), Prunier[4]), Armstrong[5]) und Helbing[6]) beschriebenen Körpern. Ver-

[1]) Und Znatowicz, vgl. die im JB. f. 1877, 371 und 372 besprochene Arbeit. — [2]) JB. f. 1863, 505; f. 1873, 333. — [3]) JB. f. 1873, 334; vgl. ferner Ciamician und Magnaghi, diesen JB. S. 576. — [4]) JB. f. 1873, 333, 347. — [5]) JB. f. 1884, 1817. — [6]) JB. f. 1874, 368. Hier ist allerdings der Schmelzpunkt 99° angegeben. Vgl. dagegen Roscoe, diesen JB. S. 578.

schieden davon erwies sich das *isomere Butintetrabromid* aus Isohexan, welches aus Alkohol in perlglänzenden Schuppen mit dem Schmelzpunkt 107,5° krystallisirte.

L. M. Norton und A. A. Noyes[1]) nahmen darauf die die Zersetzung des *Aethylens* unter der Einwirkung der Rothglühhitze betreffenden Versuche von Marchand[2]), Magnus[3]) und Berthelot[4]) wieder auf, um zu constatiren, ob sich bei dieser Reaction das *Crotonylen*, C_4H_6 — der in der soeben wiedergegebenen Abhandlung als Butin bezeichnete Kohlenwasserstoff — bilde. Die Versuchsanordnung war der dort beschriebenen ganz ähnlich. Das Aethylen wurde nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Bunte[5]) bereitet. Im Zersetzungsrohr schied sich zunächst Kohle ab. In der Kühlvorrichtung sammelten sich langsam geringe Mengen von *Benzol*, *Naphtalin* und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, darunter wahrscheinlich auch *Anthracen*, an. Die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeigte nur schwache Spuren eines Niederschlages: ein Umstand, welcher nicht für die von Berthelot[6]) und Jacobsen[7]) vertretene Anschauung spricht, dass bei der trockenen Destillation die aromatischen Kohlenwasserstoffe primär gebildeten Acetylenen ihren Ursprung verdankten. Unter den Bromiden wurde neben demjenigen des Aethylens, sowie *Butylen*-, *Propylen*- und *Methylenbromid* — letzteres offenbar aus Methan entstanden — das *Crotonylentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, in der That gefunden. Dasselbe schmolz bei 115,5° und stimmte auch sonst ganz mit dem ersten der im vorigen Referate beschriebenen Bromderivate, sowie einem aus Leuchtgas gewonnenen Präparate überein. Seine Constitution ist $CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br$, diejenige des zu Grunde liegenden Crotonylens oder *Divinyls* $CH_2=CH-CH=CH_2$ [8]). Die nicht absorbirbaren gasigen Zersetzungsproducte endlich be-

[1]) Am. Chem. J. 8, 362. — [2]) J. pr. Chem. 26 (1842), 478. — [3]) JB. f. 1853, 525. — [4]) JB. f. 1860, 426; f. 1866, 518; f. 1868, 332. Hierher gehörige, zum Theil sehr alte Versuche anderer Chemiker sind in der Abhandlung von Day (siehe folgende Seite) angeführt. — [5]) JB. f. 1873, 318. — [6]) JB. f. 1866, 517, 539. — [7]) JB. f. 1877, 369. — [8]) Das *Divinyl* steht, wie ersichtlich, zum *Aethylen* in derselben Beziehung wie das *Diphenyl* zum *Benzol*. *(C. L.)*

standen aus *Methan* und *Aethan*. Diese Resultate befinden sich mit den im Folgenden mitzutheilenden im Allgemeinen im Einklange.

D. T. Day[1]) nämlich suchte den Verlauf der Zersetzung des *Aethylens* durch Wärme bei der niedrigsten Temperatur, bei der sie überhaupt eintritt, festzustellen Er erhitzte das Gas daher in einer beiderseits durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre. Bei 350° war der erste Beginn einer Umwandlung zu bemerken; dieselbe war begleitet von einer Contraction, welche nach 24stündigem Erhitzen, nachdem sie etwa $^1/_{20}$ des Volums erreicht hatte, nicht mehr zunahm. Das Gas besafs nunmehr einen unangenehm scharfen Geruch, wurde aber von rauchender Schwefelsäure noch ganz absorbirt; es hatte offenbar nur eine theilweise *Polymerisation* stattgefunden. Erhöhung der Temperatur auf 375° hatte eine geringe weitere Contraction zufolge, der chemische Process war aber nur in der eingeschlagenen Richtung etwas vorgeschritten. Bei 400° dagegen trat derselbe in ein anderes Stadium; das Volumen des Gases war nach mehrtägiger Erhitzung auf ungefähr die Hälfte des ursprünglichen zurückgegangen. Das Aethylen war vollständig zersetzt; an dessen Stelle waren nur noch die Polymeren, dann *Aethan* und *Methan* vorhanden, jedoch kein Wasserstoff. Gleichzeitig hatte sich ein wenig Oel abgeschieden, welches sich leicht mit Brom verband, Benzol aber nicht enthielt. Steigerung der Temperatur auf 450° bewirkte keine wesentliche Aenderung in den Zersetzungsproducten, nur zeigte sich das Rohr schon leicht geschwärzt. Die Zusammensetzung des bei den letzten beiden Versuchen resultirenden Gasgemenges war die folgende[2]):

	bei 400°	bei 450°
Polymere Olefine	24,88 Proc.	27,61 Proc.
Aethan	39,55 „	63,95 „
Methan	35,57 „	8,44 „

Die Resultate einer Arbeit von G. Gustavson[3]) über das Verhalten des *Aethylens* gegen Bromaluminium bei Gegenwart

[1]) Am. Chem. J. 8, 153. — [2]) Aus den absolut gegebenen Zahlen des Originals umgerechnet. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 161.

von Bromwasserstoff, sowie damit zusammenhängende Reactionen, sind bereits früher [1]) mitgetheilt worden [2]).

M. Scheschukow [3]) berichtete des Weiteren über die Einwirkung von *Isobutylen*, $(CH_3)_2C=CH_2$, auf rauchende Jodwasserstoffsäure [4]). Bei 0° bildet sich so lange *tertiäres Butyljodid*, bis das specifische Gewicht der Säure auf 1,7 herabgegangen ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte der resultirenden Säure zunächst immer mehr ab, von circa 64° an aber wieder zu, um über 100° sich dem genannten Grenzwerth zu nähern. Bei 52 bis 72° wird der Gleichgewichtszustand noch durch das Auftreten von *tertiärem Butylalkohol* complicirt. Der Kohlenwasserstoff war aus Isobutyljodid [5]) gewonnen. — Aus *Isobutylalkohol* bildet sich bei der Behandlung desselben nach der Methode von Puchot [6]) neben *Isobutylen* oder unsymmetrischem Dimethyläthylen auch *Pseudobutylen* oder symmetrisches Dimethyläthylen [7]). Durch Jodwasserstoff erhält man aus dem Producte daher *tertiäres* und *secundäres Butyljodid*. Läfst man dieses Gemenge in siedendes Wasser tropfen, so wird jenes zersetzt und es entweicht reines Isobutylen, während das secundäre Jodid unangegriffen bleibt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird das tertiäre Jodid durch Wasser allmählich vollkommen zersetzt, wenn dasselbe in genügender Menge vorhanden ist, um die Concentration der entstehenden Säure unter der dem specifischen Gewicht 1,7 entsprechenden zu halten; es giebt alsdann aber den correspondirenden tertiären Alkohol [8]).

---

1) JB. f. 1884, 515. Es sei an dieser Stelle nur die Bemerkung hinzugefügt, dass eine, wenn auch entfernte Analogie zwischen den Umwandlungen des Aethylens unter der Einwirkung einerseits des Bromaluminiums, andererseits der Wärme, wie diese in den beiden voranstehenden Abhandlungen erörtert wurde, erkennbar zu sein scheint. (*C. L.*) — 2) Vgl. übrigens die Ergebnisse einer Arbeit von Kerez, JB. f. 1885, 723. — 3) Ber. (Ausz.) 1886, 544; Bull. soc. chim. [2] 45, 181; 46, 823 (Corresp.). — 4) JB. f. 1884, 523. — 5) Nach dem Verfahren von Morkownikoff, JB. f. 1869, 364, und Butlerow, ebendaselbst, sowie JB. f. 1870, 488. — 6) JB. f. 1883, 514. — 7) Ueber dieses Umlagerungsphänomen vgl. Nevole, JB. f. 1875, 275; Le Bel und Greene, JB. f. 1878, 373; f. 1879, 489; Konowaloff, JB. f. 1880, 609: ferner Eltekoff, daselbst, 476. — 8) Vgl. die Arbeiten von Dobbin, JB. f. 1880, 476, u. Bauer, JB. f. 1883, 592.

Ueber J. Kondakow's[1]) Untersuchungen der aus *Trimethyläthylen*, C_5H_{10}, durch Einwirkung von Chlor erhaltenen Producte ist auch an anderer Stelle[2]) berichtet worden.

Derselbe[3]) studirte auch das Verhalten des *Isopropylacetylens*, C_5H_8, gegen trockenes Chlor bei —20°. Es bildete sich hauptsächlich ein *Additionsproduct*, $C_5H_{10}Cl_2$ (wohl richtiger $C_5H_8Cl_2$?); Substitutionsderivate entstanden nur in sehr geringer Menge.

G. Ciamician und P. Magnaghi[4]) constatirten, dafs Ihr *Pyrrolylen*, C_4H_6[5]), aus Pyrrolidin mit Henninger's[6]) *Butin*[7]) aus Erythrit in der That, wie Sie dies bereits vermuthet hatten, identisch sei. Behufs Darstellung des Butins unterwarfen Sie je 20 g Erythrit und 80 g Ameisensäure vom specifischen Gewicht 1,22 einer langsamen Destillation; indessen condensirte sich trotz angewandter Kältemischung nur so wenig des leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffs, dafs derselbe nicht als solcher, sondern nur in Gestalt seiner Bromderivate untersucht werden konnte. Es wurden deren zwei erhalten: das eine, in Petroläther schwer lösliche Nadeln bildend, erwies sich als mit dem früher erhaltenen *Pyrrolylentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, identisch; es schmolz, wie, nach nochmaliger Umkrystallisirung, auch dieses, bei 118 bis 119°; das andere, in Petroläther leicht löslich, wurde zunächst als Flüssigkeit erhalten, welche unter einem Druck von 12 cm zwischen 190 und 195° überdestillirte; durch Abkühlung konnte es aber vollständig zum Erstarren gebracht werden und krystallisirte dann aus dem genannten Lösungsmittel in campherartig riechenden Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 39 bis 40°. Den analytischen Daten nach ist es ein *zweites Tetrabromid*, $C_4H_6Br_4$. Hiermit identisch zeigte sich das früher als Flüssigkeit beschriebene Derivat des Pyrrolylens; dasselbe war beim Aufbewahren ebenfalls allmählich fest geworden und dann aus Petrol-

---

[1]) JB. f. 1885, 667. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.) — [3]) Ebendaselbst. — [4]) Ber. 1886, 569; Gazz. chim. ital. 16, 212. — [5]) JB. f. 1885, 800. — [6]) JB. f. 1873, 334; f. 1884, 937. — [7]) Vgl. die von Norton zusammen mit Andrews und mit Noyes publicirten Arbeiten, dieser JB. S. 572 und 573.

äther umkrystallisirt. Nach den Messungen von G. La Valle besafsen die flächenreichen Krystalle beiderlei Herkunft völlig übereinstimmende Formen des triklinen Systems, mit dem Axenverhältnifs 0,97757 : 1 : 1,68200. Ob die beiden bei 119 bis 120° und bei 39 bis 40° schmelzenden Bromide nun thatsächlich einen alsdann sehr bemerkenswerthen Isomeriefall repräsentiren, oder ob vielleicht Polymerie vorliegt, liefs sich, da Dampfdichtebestimmungen nicht ausführbar waren, noch nicht entscheiden[1]; Ciamician und Magnaghi wollen sogar die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dafs der einen oder der anderen Verbindung etwa die Formel $C_4H_4Br_4$ zukomme. — Es wurde noch der Versuch angestellt, aus den Bromiden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120°, der Gleichung $C_4H_8Br_4 + NH_3 = C_4H_5N + 4HBr$ gemäfs, *Pyrrol* zu gewinnen; die Entstehung desselben konnte indessen nicht mit positiver Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Anschlufs an diese Arbeit prüfte G. Magnanini[2], ob auch das *Piperylen*, C_5H_8[3], nach Ladenburg[4] $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, fähig sei, neben dem von Hofmann isolirten *Tetrabromide*[3] vom Schmelzpunkte 114,5° ein damit isomeres Bromadditionsproduct zu liefern. In der That konnte Er durch Ausziehen der halbfesten Reactionsmasse mit Petroläther — welcher die Hauptmenge des erwähnten Bromids ungelöst zurückliefs — und darauf folgende Fractionirung unter vermindertem Druck ein solches, wenn auch vielleicht nicht völlig rein, gewinnen. Das *zweite Piperylentetrabromid*, $C_5H_8Br_4$, stellte ein farbloses, in Schnee und Kochsalz nicht erstarrendes Liquidum vor, welches bei 4 mm Druck zwischen 115 und 118° überdestillirte. — Um zu sehen, ob es sich hier um eigentliche Isomerie oder um Polymerie handle, suchte Magnanini das Molekulargewicht des festen Bromids, da die Bestimmung der Dampfdichte sich unthunlich erwies, auf Grund der neuerdings durch Paternò

---

[1] Vgl. auch die beiden folgenden Artikel. — [2] Gazz. chim. ital. 16, 390. — [3] JB. f. 1881, 925. Hofmann beobachtete schon die Entstehung flüssiger Bromverbindungen. — [4] JB. f. 1883, 1332.

und Nasini[1]) im Wesentlichen bestätigten Beobachtungen von Raoult[2]) aus der Gefrierpunktserniedrigung der Benzol-Lösung festzustellen. Aus den erhaltenen Daten[3]) würde sich die einfache Molekularformel ergeben.

Wie bereits mitgetheilt[4]), erhielt A. Sabanejew[5]) in analoger Weise auch aus dem *Diallyl*, C_6H_{10}, in welchem Er deshalb die Gegenwart des gleich zusammengesetzten *Dipropenyls* annimmt, zwei *isomere Tetrabromide.*

H. E. Roscoe's[6]) Notiz über den durch freiwillige Polymerisation entstandenen *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{12}$[7]) ist bereits besprochen worden[8]). — Hinzugefügt sei nur, dafs der Schmelzpunkt des aus dem leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffgemisch isolirten, in diesem Bericht schon mehrfach[9]) erwähnten *Butintetrabromids* von Roscoe zu 116° angegeben wurde.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

A. Hand[10]) constatirte in einem Beitrage zur „*Metamerenfrage*" beim *Benzol*, dafs das *m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NH_{2[4]}, Br_{[5]})$, welches durch Bromiren des von Beilstein und Kuhlberg[11]) entdeckten m-Nitro-p-toluidins erhalten wird, identisch ist mit dem *m-Mononitro-m-brom-p-toluidin* vom Schmelzpunkt 64,5°, welches Wroblewsky[12]) durch Nitriren

---

[1]) Vgl. diesen JB.: Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen; S. 56 f. — [2]) JB. f. 1882, 71, 102; f. 1884, 121, 122. — [3]) Concentration: 1,316; Erniedrigung: 0,17°; Erniedrigungs-Coefficient: 0,1292 — im Original steht durch ein Versehen 1,2918; molekulare Erniedrigung: 50,12 — genauere Atomgewichte zu Grunde gelegt: 49,98. (*C. L.*) — [4]) JB. f. 1885, 668. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 45, 182 (Corresp.). — [6]) Ann. Chem. 232, 348. — [7]) In Consequenz der von Hofmann (JB. f. 1865, 413) vorgeschlagenen Nomenclatur wäre dieser Kohlenwasserstoff als „*Dekyn*" zu bezeichnen. (*C. L.*) — [8]) JB. f. 1885, 663. — [9]) S. 572, 573, 576. — [10]) Ann. Chem. 234, 153. (Theil III einer Abhandlung über verschiedene Benzolderivate). — [11]) JB. f. 1869, 402. — [12]) JB. f. 1875, 295, 376, 675, 680; f. 1878, 382.

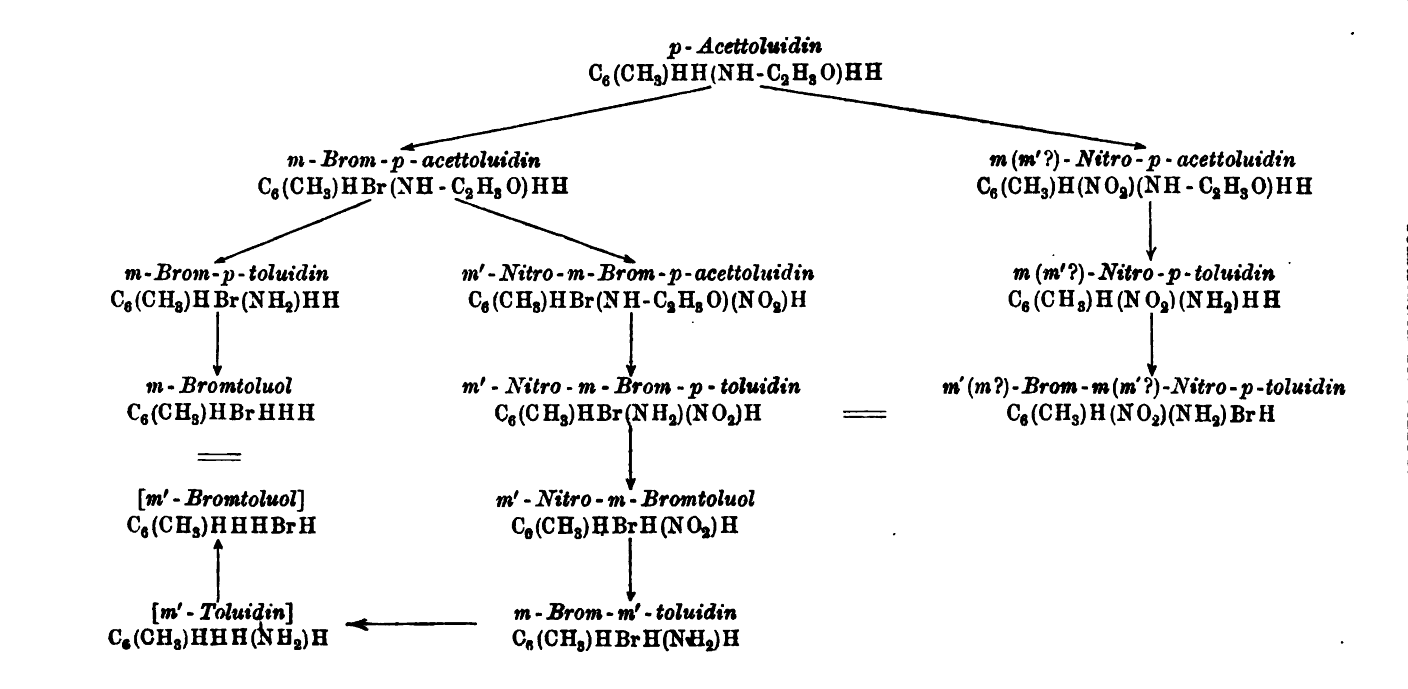
Seines m-Brom-p-acettoluidins [1]) und nacherige Entacetylirung dargestellt hatte [2]). Angenommen nun, das Brom und das Nitryl hätten, als erste Substituenten eintretend, das nämliche Wasserstoffatom verdrängt, so würde die nachgewiesene Identität ein neuer Beweis dafür sein, dafs im Benzol zwei Wasserstoffatome zu zwei anderen durchaus symmetrisch liegen. Da indessen die Prämisse nicht sicher ist, so ist es der Schlufs auch nicht [3]). — Ein strengerer Beweis wird erbracht durch die Versuchsreihe von Wroblewsky [4]), welche bekanntlich gleichfalls das m-Brom-p-acettoluidin zum Ausgangspunkt hatte. Behufs Nachprüfung derselben dehnte daher Hand Seine Experimente in den von jenem Forscher vorgezeichneten Richtungen weiter aus, indem Er die eben genannte Verbindung einerseits in *m-Monobromtoluol*, andererseits durch das m-Nitro-m-brom-p-toluidin hindurch in *m-Brom-m-toluidin* überführte. Er fand soweit des Genannten Angaben durchweg bestätigt. Bis zur Erreichung des m-Bromtoluols auf dem zweiten Wege wurden die Versuche nicht verfolgt. Gleichwohl sei diese Lücke in der folgenden genetischen Uebersicht durch Hinzufügung der beiden durch Einklammerung gekennzeichneten Glieder ausgefüllt. Die beiden Meta-Stellungen sind in derselben durch *m* und *m'* unterschieden [5]).

(Siehe Tafel auf folgender Seite.)

A. Ladenburg [6]) glaubte, ein neues Argument zu Gunsten Seiner *Prismenformel* [7]) gegenüber der Sechseckformel des *Benzols* aufgefunden zu haben. Die zuletzt durch Baeyer [8]) experimentell beleuchteten Beziehungen des sogenannten *Succinylobernsteinsäureesters* zum *Dioxyterephtalsäureester* nämlich lassen sich Seiner — inzwischen übrigens nicht mehr voll aufrecht erhaltenen — Ansicht nach ungezwungener erklären, wenn man die erstere, als wenn man die letztere zu Grunde legt.

---

[1]) JB. f. 1869, 684; f. 1873, 355. — [2]) Diese Identität ist übrigens schon durch Nevile und Winther, JB. f. 1880, 485, dargethan. (*C. L.*) — [3]) Die Argumentation im Original ist nicht logisch. — [4]) Siehe oben (vorige Seite). — [5]) Vgl. dazu übrigens die Bemerkung von Laubenheimer im JB. f. 1875, 302. — [6]) Ber. 1886, 971. — [7]) Vgl. JB. f. 1869, 336; f. 1876, 365. — [8]) Dieser JB.: Säuren.


p-Acettoluidin
C6(CH3)HH(NH-C2H3O)HH
m-Brom-p-acettoluidin
C6(CH3)HBr(NH-C2H3O)HH
m(m'?)-Nitro-p-acettoluidin
C6(CH3)H(NO2)(NH-C2H3O)HH
m-Brom-p-toluidin
C6(CH3)HBr(NH2)HH
m'-Nitro-m-Brom-p-acettoluidin
C6(CH3)HBr(NH-C2H3O)(NO2)H
m(m'?)-Nitro-p-toluidin
C6(CH3)H(NO2)(NH2)HH
m-Bromtoluol
C6(CH3)HBrHHH
m'-Nitro-m-Brom-p-toluidin
C6(CH3)HBr(NH2)(NO2)H
m'(m?)-Brom-m(m'?)-Nitro-p-toluidin
C6(CH3)H(NO2)(NH2)BrH
[m'-Bromtoluol]
C6(CH3)HHHBrH
m'-Nitro-m-Bromtoluol
C6(CH3)HBrH(NO2)H
[m'-Toluidin]
C6(CH3)HHH(NH2)H
m-Brom-m'-toluidin
C6(CH3)HBrH(NH2)H

A. Baeyer[1]) aber zeigte in einer eingehenden Abhandlung über die *Constitution des Benzols*, dafs die von Ladenburg berührten Verhältnisse gerade umgekehrt die *Prismenformel* unhaltbar erscheinen lassen. Aus den von Herrmann[2]), Conrad und Guthzeit[3]), Geuther[4]), Wedel[5]) und Duisberg[6]), sowie von Ebert[7]) und von Baeyer[8]) selbst angestellten Untersuchungen über den *Succinylobernsteinsäure-Aethyläther* ergiebt sich zunächst, dafs dieser Körper die folgende Structur besitzt:

$$\underbrace{CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2-CH(COOC_2H_5)-CO-CH_2}$$;

bei dessen Bildung aus dem p-Dioxyterephtalsäureester[8]) geht also substituirtes Benzol über in substituirtes *Hexamethylen*[9]), $\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2}$. Da nun im Dioxyterephtalsäureester die beiden Carboxäthyle ebenso wie die beiden Hydroxyle in Parastellung zu einander befindlich, im Succinylobernsteinsäureester die Carboxäthyle an das erste und vierte, die Keton-Sauerstoffatome an das zweite und fünfte Kohlenstoffatom gebunden sind, so folgt weiter, dafs die drei Parastellungen im Benzol den Stellungen 1 : 4, 2 : 5 und 3 : 6 im Hexamethylen entsprechen. Ganz analog definirte Baeyer die Natur der Metastellung im Benzol, indem Er von der von Ihm entdeckten *secundären Bindungsform des Phloroglucins*[10]) ausging, welcher der Entstehung aus Malonsäureester nach die Structur $\underbrace{CO-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2}$ zukommt. Da in dieser die drei Sauerstoffatome am ersten, dritten und fünften Kohlenstoffatom, in der *tertiären Bindungsform* die drei Hydroxyle in Metastellung zu einander sich befinden, so folgt, dafs die Metastellungen im Benzol den Stellungen 1 : 3 : 5 und 2 : 4 : 6 im Hexamethylen entsprechen. Aus diesen beiden Schlüssen er-

---

[1]) Ber. 1886, 1797. — [2]) JB. f. 1882, 893. — [3]) JB. f. 1883, 1059. — [4]) Daselbst 1065. — [5]) Daselbst 1060. — [6]) JB. f. 1882, 843; f. 1883, 1112. — [7]) JB. f. 1885, 1437. — [8]) Dieser JB.: Säuren. — [9]) Es handelt sich hierbei theilweise, bei dem sogleich zu erörternden Uebergang der tertiären in die secundäre Form des Phloroglucins ausschliefslich um eine *intramolekulare Reduction*. — [10]) JB. f. 1885, 1346; dieser JB.: Phenole.

giebt sich der dritte von selbst: dafs die Orthostellungen im Benzol den Stellungen 1:2 etc. im Hexamethylen correspondiren. Legt man nun die Prismenformel für das Benzol zu Grunde, so kann dieses nur dadurch in den Hexamethylenring übergehen, dafs eine Parabindung und zwei Metabindungen gesprengt werden; alsdann bleiben aber zwei Parabindungen und vier Metabindungen ungelöst, die dadurch verketteten Atome im Hexamethylenring also benachbart. Die Prismenformel genügt demnach nicht den obigen Feststellungen, sie ist folglich unzulässig [1]). — Es bleibt somit nur noch zwischen den *Sechseckformeln* zu entscheiden. Hierbei würde es sich, wenn von der Annahme freier, ungebundener Valenzen [2]) vorläufig abgesehen wird, darum handeln, die Lage der beim Uebergang des Benzolrings in den Hexamethylenring zu sprengenden Bindungen, mit anderen Worten, die Stellung, welche je zwei addirte Atome oder Gruppen zu einander einnehmen, zu ermitteln [3]). Nach der ursprünglichen Formel von Kekulé müfsten alle drei Paare an benachbarte, nach der von Claus [4]) an gegenüberliegende, nach derjenigen von Dewar [5]) und Städeler [6]) zwei davon an benachbarte, das dritte an gegenüberliegende Kohlenstoffatome treten. Von diesen Ueberlegungen ausgehend, untersuchte Baeyer die Additionsproducte der drei *Phtalsäuren*; die durch Behandeln der letzteren mit Natriumamalgam bei Siede-

---

[1]) Ladenburg machte neuerdings den allerdings sehr richtigen Einwand gegen die Argumentation von Baeyer, dafs bei derselben die doch erst zu beweisende Kekulé'sche Benzolformel zu Grunde gelegt sei; indessen wird, wie aus obiger Darstellung hervorgeht, dasselbe Resultat auch ohne Anwendung derselben erreicht. Uebrigens hat schon W. Roser, JB. f. 1882, 407, aus dem Umstande, dafs nach der Prismenformel im Benzol selbst die in Orthostellung befindlichen Atome nicht benachbart sind, einen gewichtigen Beweis gegen dieselbe abgeleitet. — [2]) Diese Annahme, welche beiläufig mit der des dreiwerthigen Kohlenstoffs fast gleichbedeutend sein würde, ist von L. Meyer und W. Roser in Betracht gezogen; vgl. JB. f. 1882, 427. — [3]) Diesen Gesichtspunkt haben schon Rilliet und Ador, JB. f. 1875, 297, im Auge gehabt. — [4]) Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, Freiburg 1867, S. 207; vgl. JB. f. 1875, 365; f. 1882, 407. — [5]) Edinburgh R. Soc. Proc. 24 (1867), 82. — [6]) JB. f. 1868, 491; f. 1869, 387; vgl. auch Wichelhaus, daselbst 386.

temperatur entstehenden Di- und Tetrahydroderivate sind durch die Leichtigkeit, mit welcher sie, den ungesättigten Säuren der Fettreihe gleich, weiter Brom addiren, ausgezeichnet. Aus der *Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, wurde auf diese Weise ein Dibromid, $C_8H_{10}Br_2O_4$, *Dibromhexahydroterephtalsäure* oder *Dibromhexamethylendicarbonsäure*, erhalten, hierin alsdann das Brom-Atompaar mittelst feuchten Silberoxyds durch ein Hydroxylpaar ersetzt und die so entstandene *Dihydroxyhexamethylendicarbonsäure*, $C_8H_{10}(OH)_2O_4$, wieder mit Brom behandelt: es resultirte *Tetrabrombrenzcatechin*, $C_6(OH)_2Br_4$ [1]). Da in diesem die Hydroxyle an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, so waren dies auch die mit deren Eintritt eliminirten Bromatome, womit bewiesen ist, dafs wenigstens eine der sprengbaren Bindungen im Benzol der Orthostellung entspricht, oder, was dasselbe sagt, dafs wenigstens eine sogenannte doppelte Bindung in demselben vorhanden ist [2]). Damit wäre dann auch die Formel von Claus [3]) auszuschliefsen. Bis zu diesem Punkte ist in der vorliegenden Abhandlung die Aufgabe der Constitutionsbestimmung gelöst. — Es erübrigt noch, auf das von Baeyer mit Unterstützung von Homolka beschaffte thatsächliche Material etwas näher einzugehen. Die bei der Reduction der Terephtalsäure, im Widerspruch mit einer Angabe von Mohs [4]) erhaltene *Tetrahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, ist in 120 Thln. kochenden Wassers löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen Prismen ab; über 300° erhitzt, schmilzt und sublimirt sie; durch alkalische Chamäleonlösung wird sie schon in der Kälte zu Oxalsäure oxydirt. Ihr *Silbersalz* ist ein weifser, amorpher Niederschlag; ihr *Dimethyläther*, $C_{10}H_{14}O_4$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 39°, die Lösungen desselben fluoresciren blau. Durch Jodwasserstoff wird die Säure bei 240° zu *Hexahydroterephtalsäure*, $C_8H_{12}O_4$, weiter reducirt, welche in kleinen, schwer

---

[1]) Hlasiwetz, JB. f. 1867, 449; Stenhouse, JB. f. 1874, 468; f. 1875, 577. — [2]) Zu demselben Schlusse führte auch eine die *Hydrophtalsäure* betreffende Beobachtung von Menschutkin, JB. f. 1881, 656. — [3]) Dieselbe wird in modificirter Gestalt von Thomsen vertheidigt; siehe das folgende Referat. — [4]) JB. f. 1867, 477.

löslichen, bei etwa 295° schmelzenden Prismen krystallisirt und von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen wird. Der *Dimethyläther* dieser Säure schmilzt erst bei 58° und zeigt in Lösung keine Fluorescenz. Die *Dibromhexahydroterephtalsäure*, $C_8H_{10}Br_2O_4 . H_2O$, durch Behandeln der tetrahydrirten Säure mit einer ätherischen Bromlösung dargestellt, krystallisirt in würfelförmigen Körnern, welche sich beim Erwärmen zersetzen. Der analog gewonnene *Dimethyläther* derselben, $C_{10}H_{14}Br_2O_4$, bildet bei 73° schmelzende Prismen. Beim Kochen mit Natronlauge geht die gebromte Säure in *Dihydroterephtalsäure*, $C_8H_8O_4$, über, eine der Terephtalsäure ähnlich aussehende Verbindung, deren *Dimethyläther* nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die aus der Dibromhexahydroterephtalsäure durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd zweifelsohne entstehende *Dihydroxyhexamethylendicarbonsäure* konnte nur als Syrup gewonnen werden. Das daraus erhaltene *Tetrabrombrenzcatechin* gab mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; anderweitige, genauere Charakterisirung dieses Körpers wurde nicht gegeben. — Die *Tetrahydroisophtalsäure*, $C_8H_{10}O_4$, krystallisirte aus der wässerigen Lösung in Nadeln vom Schmelzpunkt 199°; ihr *Silbersalz* wurde als amorpher Niederschlag, ihr *Dimethyläther* als Oel erhalten. Das Dibromid der Säure, die *Dibromhexahydroïsophtalsäure*, ist noch nicht genauer untersucht. — Die *Phtalsäure* wird im Gegensatz zu ihren Isomeren selbst bei mehrtägigem Kochen mit Natriumamalgam nur bis zu der schon von Graebe und Born [1]) untersuchten *Dihydrophtalsäure*, $C_8H_8O_4$, reducirt. (Tetrahydrophtalsäure hat Baeyer [2]) vor längerer Zeit schon aus Hexahydropyromellithsäure erhalten.) Durch Einwirkung von Bromdampf auf die dihydrirte Säure bildete sich *Dibromtetrahydrophtalsäure*, $C_8H_8Br_2O_4$, ein zu Rhomboëdern erstarrender Syrup. Die Stellung der Bromatome in derselben bleibt noch zu bestimmen.

J. Thomsen [3]) hob die Wahrscheinlichkeit einer *octaëdrischen*, beziehungsweise *sphärischen Constitution des Benzols* hervor. Er ging dabei einerseits von den Resultaten Seiner thermochemischen

---

[1]) JB. f. 1866, 411; vgl. auch Menschutkin, a. a. O. (siehe vorige Seite). — [2]) JB. f. 1873, 634. — [3]) Ber. 1886, 2944.

Bestimmungen [1]) aus, wonach im Benzolkern neun einfache Bindungen vorhanden wären [2]), andererseits von der Annahme, dafs die Kohlenstoffatome nach den drei Dimensionen des Raumes gleichmäfsig vertheilt seien [3]). Letzterer Bedingung würde auch durch die sogenannte Prismenformel nicht genügend entsprochen; es sei vielmehr die Voraussetzung gerechtfertigt, dafs die Lage der Kohlenstoffatome zu einander durch die Ecken eines regulären Octaëders bestimmt werde [4]); die Bindungen würden alsdann in den durch die drei Axen sowie sechs der Kanten gegebenen Richtungen wirken. Indem Thomsen nun weiter die Hypothese aufstellt, dafs beim Uebergang des Benzols in *Hexamethylen* drei der „peripherischen" Bindungen gelöst, die „axiären" Bindungen dagegen und mit diesen auch die Octaëderform erhalten werden [5]), bringt Er Seine Theorie in Uebereinstimmung mit den von Baeyer [6]) betonten, thatsächlichen Verhältnissen. Die eingeführte Hülfshypothese schliefst gleichzeitig von den beiden sonst möglichen octaëdrischen Bindungsmodalitäten die eine aus, nämlich diejenige, welche durch Torsion des Prismas entstanden gedacht werden kann [7]); denn aus dieser ist dann das Hexamethylen nicht abzuleiten. Es bleibt nur diejenige Bindungsform, welche, auf die Ebene projicirt, eine mit dem Diagonalsechseck von Claus [8]) ganz identische Formel ergiebt [9]). Das *Naphtalin* entsteht, indem gewissermafsen zwei Benzol-Octaëder

[1]) JB. f. 1880, 124, 129, 434; f. 1882, 407. — [2]) Vgl. auch R. Schiff, JB. f. 1883, 63. Aus dem Refractionsvermögen ist dagegen bekanntlich zuerst von Brühl, JB. f. 1879, 155, das Vorhandensein von drei doppelten Bindungen gefolgert worden; vgl. die Controverse zwischen Diesem und Thomsen in diesem JB.: Allgemeine und physikalische Chemie, S. 299. — [3]) Die Annahme einer ringförmigen Lagerung in der Ebene dürfte indessen ebenso viel für sich haben. (C. L.) — [4]) Auf die Möglichkeit einer derartigen Constitution hat schon 1872 L. Meyer hingewiesen; vgl. Dessen „Moderne Theorien", 2. Aufl., S. 182. — [5]) Diese Hypothese setzt demnach ebenso wie die sogleich nochmals zu erwähnende von Claus *geometrische Isomerie* an die Stelle von *Bindungs-Isomerie.* — [6]) Vgl. das vorstehende Referat. — [7]) Es ist dies die Pyramidenform von R. Meyer, JB. f. 1882, 407, 427. — [8]) Vgl. das vorstehende Referat. — [9]) Das Octaëder von Thomsen stimmt mit dem räumlichen Schema von Körner, JB. f. 1875, 365, nahe überein; absolut, wenigstens äufserlich, mit einer 1884 von Laubenheimer gegebenen Darstellung; vgl. Dessen „Grundzüge der organischen Chemie", S. 414.

in einer Bindungskante mit einander verschmelzen und gleichzeitig die betreffende Bindung gelöst wird.

W. Markownikoff[1]) gab über die, von Ihm mit einigen Seiner Schüler in Bezug auf die *aromatischen Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Erdöls* erlangten Untersuchungsergebnisse[2]) eine wesentlich recapitulirende Zusammenstellung, zu welcher Er durch eine Publication von Engler[3]) veranlafst wurde. Dem bereits Mitgetheilten ist daraus das Folgende hinzuzufügen: Unter den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} wurde auch eine geringe Menge *Mesitylen*, identificirt in Form von *Trinitromesitylen*[4]), nachgewiesen. Von den Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ wurde die *Durolsulfosäure*[5]) näher beschrieben. Das *Natriumsalz* derselben war der Formel $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$, das *Baryumsalz*, bei 150° getrocknet, der Formel $2(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba.H_2O$ entsprechend zusammengesetzt. Das *Durolsulfochlorid* bildete bei 97 bis 99° schmelzende Nadeln. Die vom *Isodurol* abgeleitete *Sulfosäure* gab gleichfalls ein *Natriumsalz* $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$, was mit der Angabe von Bielefeldt[6]) übereinstimmen würde. Eine dritte *Sulfosäure* ist vielleicht auf *Diäthylbenzol*[7]) zurückzuführen. Ueber die Natur zweier weiterer *Sulfosäuren*, deren *Natriumsalze* merkwürdigerweise auch die Zusammensetzung $2C_{10}H_{13}SO_3Na.H_2O$ zeigten, und welche flüssige *Chloride*, sowie bei 178° und bei 164 bis 167° schmelzende *Amide* bildeten, wurde keine Vermuthung ausgesprochen[8]). Das *Diäthyltoluol* wurde vermittelst seines *Tribromderivates*[9]) diagnosticirt. — Den in der Fraction von 240 bis 250° enthaltenen *Kohlenwasserstoffen* der Reihen C_nH_{2n-8}, C_nH_{2n-10} und C_nH_{2n-12} kommen die Formeln

---

[1]) Ann. Chem. 234, 89. — [2]) Markownikoff und Ogloblin, JB. f. 1883, 1757; Doroschenko, JB. f. 1885, 674. — [3]) JB. f. 1885, 680 f. — [4]) Fittig, JB. f. 1866, 608; Friedländer, JB. f. 1879, 396; Engler, JB. f. 1885, 680. — [5]) Vgl. Jacobsen und Schnapauff, JB. f. 1885, 687. — [6]) JB. f. 1879, 373; vgl. Jacobsen, JB. f. 1882, 414. — [7]) Fittig und König, JB. f. 1867, 610; Aschenbrandt, JB. f. 1882, 418. — [8]) Nach Kelbe und Pathe (dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe) liegt der Schmelzpunkt des *v-Tetramethylsulfamids* bei 177°; nach Jacobsen (vgl. diesen Bericht weiter unten) der Seines *Prehnitolsulfamids* allerdings bei 187°. — [9]) Jacobsen, JB. f. 1874, 401.

$C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$ und $C_{13}H_{14}$ zu. Der erste davon, mit dem Siedepunkt von circa 240°, lieferte ein *Sulfonat*, $C_{11}H_{13}SO_3Na$ (bei 150° getrocknet); der zweite, bei etwa 250 bis 255° siedend, ein öliges *Monobromderivat*, $C_{11}H_{11}Br$. Der dritte Kohlenwasserstoff wurde in Gestalt der *Sulfonate*, $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 . 3H_2O$ und $C_{12}H_{12}(SO_3)_2Ba . 6H_2O$, analysirt; der letztgenannte endlich in der der *Sulfonate*, $C_{13}H_{13}SO_3Na . H_2O$ und $(C_{13}H_{13}SO_3)_2Ba$; dieser ist vielleicht ein *Propyl-* resp. *Isopropylnaphtalin* [1]). Die Quantität der durch rauchende Schwefelsäure aufgenommenen aromatischen Kohlenwasserstoffe darf auf noch nicht 10 Proc. des Erdöls veranschlagt werden. In der über 300° siedenden Hauptmasse desselben scheinen aufser *Naphtenen*, C_nH_{2n} [2]) auch noch die Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4} vertreten zu sein.

P. Milkowsky [3]) isolirte das *Heptanaphten*, C_7H_{14}, aus *kaukasischem Erdöl*. Dieser Kohlenwasserstoff [4]) siedete bei 100 bis 101°.

W. Kelbe [5]) empfahl, bei der Abspaltung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* aus ihren *Sulfosäuren* nach dem Verfahren von Armstrong [6]) und K. E. Schulze [7]) den Wasserdampf von vornherein in überhitztem Zustande anzuwenden und zu dem Behufe ein auf Hellrothgluth gebrachtes Kupferrohr passiren zu lassen. Freie Sulfosäuren werden unter diesen Umständen schon ohne Zusatz von Schwefelsäure zerlegt; Salze würden deshalb nur mit so viel der letzteren versetzt werden müssen, als zur Bindung der betreffenden Basis nöthig ist. Es ist aber zweckmäfsiger, einen Ueberschufs von Schwefelsäure zu nehmen, so dafs das je nach Bedürfnifs auf 180 bis 220° zu erhitzende Gemenge bei dieser Temperatur flüssig genug wird, um dem Dampfe ein ungehindertes Durchstreichen zu ermöglichen. Die Schwefelsäure

---

[1]) Vgl. Roux, JB. f. 1884, 559. — [2]) Neueren Untersuchungen zufolge sind die *Naphtene* mit den hexahydrürten aromatischen Kohlenwasserstoffen identisch. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 182 (Corresp.) — [4]) Nach dem zum vorigen Referat Bemerkten dürfte derselbe das *Hexahydrotoluol* von Wreden, JB. f. 1877, 371, sein. (C. L.) — [5]) Ber. 1886, 92. — [6]) und Miller, JB. f. 1883, 544; f. 1884, 1314. — [7]) JB. f. 1885, 687; vgl. auch JB. f. 1884, 924; f. 1885, 1186.

wird passend mit einem drittel Volum Wasser verdünnt. — Es wurde noch die auffallende Beobachtung gemacht, dafs das auf solche Weise gewonnene *o-Monobromtoluol* beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure vom specifischen Gewicht 1,265 und 3 Volumina Wasser), wodurch der auf gewöhnliche Art dargestellte, gebromte Kohlenwasserstoff leicht in Brombenzoësäure übergeführt wird, nicht oxydirt wurde; ähnlich verhielt sich das nach dieser Methode gewonnene *Monobrom-(o- oder p-?)xylol.*

G. Gustavson [1]) fafste die Mehrzahl Seiner Untersuchungen über das Verhalten *organischer Verbindungen* gegen die *Haloidsalze des Aluminiums* in einer gröfseren Abhandlung zusammen, deren hauptsächlichsten Inhalt an dieser Stelle kurz zu recapituliren, vielleicht nicht unzweckmäfsig ist [2]). In der Einleitung wird namentlich die Analogie zwischen den katalytischen Aluminiumhaloid-Reactionen und der Wirkungsweise der Mineralsalze in den Organismen erörtert. Nachdem dann zunächst die Zubereitung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium [3]) beschrieben ist, folgen zwei Abschnitte über die Substitution von Chlor durch Jod [4]) und durch Brom [5]) mittelst der entsprechenden Aluminiumverbindungen. Als noch nicht mitgetheilt, ist aus denselben zu entnehmen, dafs derart auch *Aethylenjodid* und *Jodoform*, ferner *Aethylen-* und *Aethylidenbromid*, sowie *Bromoform* dargestellt wurden. Bei der sich anschliefsenden, ausführlichen Besprechung der Einwirkung von *Brom* auf *aromatische Kohlenwasserstoffe* in Gegenwart von Bromaluminium [6]) geschieht auch der Synthese des Isopropylbenzols [7]) und der Umlagerung von Propyl- in Isopropylbromid [8]) Erwähnung. Der letzte, umfangreichste Theil der Arbeit handelt von den Verbindungen der *aromatischen Kohlenwasser-*

---

[1]) Ber. d. K. Ges. der Naturf. zu Moskau, 1886, Nr. 2; 69 Seiten. Die Einleitung ist von 1883 datirt. — [2]) Als Ergänzung dazu kann die im Capitel über Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, S. 574, erwähnte Arbeit betrachtet werden. — [3]) JB. f. 1874, 317; f. 1881, 215. — [4]) JB. f. 1874, 234, 317, 324; f. 1876, 239; f. 1881, 378. — [5]) JB. f. 1880, 380, 471; f. 1881, 377. — [6]) JB. f. 1877, 400; f. 1878, 384; f. 1883, 593, 1759. — [7]) JB. f. 1878, 384. — [8]) JB. f. 1883, 513.

stoffe mit Chlor- und Bromaluminium [1]); es wird dort schliefslich auch der in Gemeinschaft mit Adrianowsky untersuchten Verbindungen von Säureanhydriden mit Aluminiumchlorid [2]) gedacht.

Nach C. Willgerodt [3]) kann man *Benzol* von *Thiophen* befreien, indem man es kurze Zeit mit Chlor oder Brom behandelt. Das Thiophen wird hierbei unter Bildung von Halogenwasserstoff angegriffen [4]). Durch Destillation und Waschen mit Alkalilauge läfst sich dann reines Benzol, welches die Indopheninreaction [5]) nicht mehr giebt, leicht abscheiden. Die Elimination des Thiophens mit Jod und Quecksilberoxyd [6]) gelang dagegen nicht.

L. M. Norton [7]) veröffentlichte Seine in Gemeinschaft mit J. G. Holder über die *Oxydation des Benzols* [8]) angestellten Versuche auch an anderer Stelle.

W. A. Noyes und Ch. Walker [9]) brachten die von Ersterem unternommene Versuchsreihe über die *Oxydation isomerer Toluolderivate* mittelst alkalischer Ferricyankaliumlösung [10]) zum Abschlufs, indem Sie die aus *m-Bromtoluol* und *m-Toluolsulfamid* unter Einhalten der früher beschriebenen Verhältnisse damit zu erhaltenden Mengen substituirter Benzoësäuren bestimmten. Das m-Bromtoluol war nach der Vorschrift von Grete [11]) bereitet. Die daraus gewonnene *m-Brombenzoësäure* schmolz bei 153,5°. Das m-Toluolsulfamid war nach dem auch von Palmer [12]) angewendeten Verfahren dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dafs die Elimination des Broms aus der o-Bromtoluolsulfosäure nach Sandmeyer [13]) mittelst Zinkstaubs in kochender alkalischer Lösung bewirkt wurde. Die durch die Oxydation gewonnene *m-Sulfaminbenzoësäure* schmolz bei 246 bis 247°; da nach Palmer [12])

---

[1]) JB. f. 1878, 380; f. 1879, 369; f. 1883, 466, 532. — [2]) JB. f. 1879, 320; vgl. auch JB. f. 1884, 516. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 479. — [4]) Vgl. die im JB. f. 1883, 1769 f. besprochene Arbeit von V. Meyer; ferner Weitz, JB. f. 1884, 914. — [5]) Vgl. JB. f. 1882, 408. — [6]) Vgl. JB. f. 1884, 918, 922. — [7]) Chem. News 54, 7. — [8]) JB. f. 1885, 675. — [9]) Am. Chem. J. 8, 185. — [10]) JB. f. 1883, 464; f. 1885, 771 (mit Moses), 1600; dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [11]) JB. f. 1875, 374; vgl. auch diesen Bericht S. 579. — [12]) JB. f. 1882, 1012. — [13]) JB. f. 1885, 862.

der Schmelzpunkt der mittelst Kaliumpermanganats erhaltenen Säure bei 235° liegt, so wurde ein besonderer Versuch auch mit diesem Oxydationsmittel angestellt; die derart präparirte Säure zeigte ebenfalls den angegebenen, höheren Schmelzpunkt. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(COOAg_{[1]}, SO_2NHAg_{[3]})$, war amorph. — Die Resultate der gesammten Versuchsreihe sind in folgender Uebersicht zusammengestellt, in welcher die Zahlen die aus 1 Gewichtstheil Substanz erzielte Quantität von substituirter Benzoësäure bedeuten:

Toluol	*Nitrotoluol*			*Bromtoluol*			*Toluolsulfamid*		
	o-	*m-*	*p-*	*o-*	*m-*	*p-*	*o-*	*m-*	*p-*
0,0090	0,69	0,052	0,73	0,0044	0,0115	0,0065	0,59	0,75	0,80

Die Zahl für o-Sulfaminbenzoësäure ist allerdings etwas zu erhöhen. Indessen ist doch klar, daſs der auf die Oxydation in alkalischer Lösung bezügliche Theil der Regel von Remsen[1]) und R. Meyer[2]) in den vorliegenden Daten keine Stütze findet.

J. Remsen[3]) selbst kam durch Versuche über die *Oxydation mehrfach alkylirter Benzolderivate* mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu dem Schluſs, daſs die eben[4]) genannte Regel in ihrer allgemeinen Form nicht aufrecht erhalten werden könne. Zwar fand sich die dafür sprechende Beobachtung von R. Meyer und Baur[5]), daſs *Cymolsulfosäure*, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3[2]}, C_3H_{7[5]})$, welche mit Salpetersäure Sulfo-p-toluylsäure, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[5]})$, giebt, durch übermangansaures Kali zu *Oxypropylsulfobenzoësäure*, $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, COOH_{[2]}, C_3H_7O_{[5]})$, oxydirt werde, bei einer Wiederholung dieses Versuches, welche auf Remsen's Veranlassung Riggs unternahm, durchaus bestätigt; nicht minder richtig erwies sich aber auch bei einer durch D. T. Day ausgeführten Nachprüfung die entgegenstehende Behauptung von Jacobsen[6]), daſs das *m-Xylolsulfamid*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, durch Chromsäure und durch Chamäleon in die gleiche *Sulfamin-m-toluylsäure*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]})$ übergeführt werde. Aus Versuchen von W. H. Emerson ging dann weiter

---

1) Vgl. JB. f. 1878, 851. — 2) Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen (1882), S. 179. — 3) Am. Chem. J. 8, 262. — 4) Im vorigen Referat. — 5) Vgl. JB. f. 1883, 463. — 6) Vgl. JB. f. 1878, 851.

hervor, nicht allein, dafs diesem Ausnahmefall sich noch andere anreihen, sondern auch, dafs auf der anderen Seite jene zuerst angeführte Bestätigung der Regel nur eine scheinbare ist. *p-Xylolsulfosäure* nämlich lieferte, in alkalischer Lösung mit der zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlichen Menge übermangansauren Kali's bei Wasserbadtemperatur behandelt, eine *Sulfo-p-toluylsäure* der Constitution $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, CH_{3\,[2]}, COOH_{[6]})$. Dieselbe wurde in Gestalt des *sauren Kaliumsalzes*, $C_6H_3(SO_3K, CH_3, COOH) . 2 H_2O$, sowie des *sauren Baryumsalzes*, $[C_6H_3(SO_3-, CH_3, COOH)]_2Ba . 5 H_2O$, analysirt [1]). Beim Schmelzen mit Kali entstand hieraus die *Oxy-p-toluylsäure*, $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[6]})$, welche mit Eisenchlorid keine Färbung gab und bei 201 bis 205° schmolz; v. Gerichten und Rössler [2]) haben für diese Säure den Schmelzpunkt 206 bis 207° angegeben. Gleichzeitig bildete sich in der Kalischmelze auch etwas *Oxyterephtalsäure*. *p-Xylolsulfamid* gab bei der Behandlung mit alkalischem Permanganat analog bei 270° schmelzende *Sulfamin-p-toluylsäure*, $C_6H_3(SO_2NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[6]})$, woraus mittelst schmelzenden Kali's wieder die eben erwähnte Oxy-p-toluylsäure gewonnen wurde. Dieselbe zeigte diesmal den Schmelzpunkt 207 bis 208°. Als Nebenproduct wurde in beiden Oxydationsversuchen *Sulfoterephtalsäure* beobachtet; das *primäre Kalium-* und das *primäre Baryumsalz* derselben hatten die Zusammensetzung $C_6H_3(SO_3K, COOH, COOH) . H_2O$, resp. $[C_6H_3(SO_3-, COOH, COOH)]_2Ba . 2 H_2O$. Freies *Cymol* endlich ergab bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung als erstes Product nicht, wie bei derjenigen mit Chromsäure, p-Toluylsäure, sondern *Oxypropylbenzoësäure*, welche den Schmelzpunkt 150 bis 155° zeigte, während R. Meyer und Rosicki [3]) 155 bis 156° angaben. Aufserdem resultirte dann auch *Terephtalsäure*, welche Meyer und Baur [3]) als alleiniges Product dieser Oxydation ansahen. Zu den nämlichen Ergeb-

---

[1]) Die in der Abhandlung für den Kalium- und Baryumgehalt berechneten Zahlen beziehen sich auf entwässertes, nicht, wie aus der dort gewählten Fassung zu verstehen sein würde, auf wasserhaltiges Salz. — [2]) JB. f. 1878, 785. — [3]) Vgl. Meyer, JB. f. 1883, 463.

nissen gelangten ziemlich gleichzeitig Widman und Bladin[1]). — Es folgt also aus diesen Versuchen: erstens, dafs der auf Oxydation in alkalischer Lösung bezügliche Satz der Regel von Remsen und Meyer, wonach unter solchen Umständen in erster Linie das zu einer negativen Gruppe in Orthostellung befindliche Alkyl angegriffen werden soll, nur für die Kalischmelze, nicht für Permanganat gilt; zweitens, dafs, im Falle die Alkyle verschieden sind, die Oxydation in alkalischer und saurer Lösung auch dann entgegengesetzt verlaufen kann, wenn überhaupt keine negative Gruppe vorhanden ist.

Andererseits constatirte W. H. Emerson[2]), dafs *Mononitromesitylen*, in Eisessiglösung bei 60 bis 70° mit Chromsäure oxydirt, *p-Mononitromesitylensäure*, $C_6H_2(NO_{2[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[4]}, CH_{3[6]})$, liefere. Letztere Säure hatte zuerst Fittig[3]) aus Mesitylen und Mesitylensäure erhalten, ihre Darstellung aus Nitromesitylen aber ohne Erfolg versucht[4]). Auf die eigenthümlichen Schmelzpunktsverhältnisse derselben haben Schmitz[5]) und Jacobsen[6]) aufmerksam gemacht. Emerson beobachtete bei der aus Wasser und Alkohol krystallisirten oder aus dem Baryumsalz gefällten Säure stets die ersten Anzeichen einer Verflüssigung um 200°, deren Vollendung bei 225°; die aus dem Schmelzflufs bei 164° bis 163° erstarrte Säure aber schmolz, wenn sie nicht weiter als auf 85° abgekühlt war, nochmals erwärmt, schon bei 174 bis 176°. Die durch Reduction der Nitrosäure dargestellte *p-Monoamidomesitylensäure* schmolz bei 245°, also 10° höher, als Fittig und Brückner[7]) angegeben haben. Die aus der Amidosäure erhaltene *p-Oxymesitylensäure* zeigte den Schmelzpunkt 218 bis 222°; Jacobsen[8]) fand 223°. — Aus *Mesitylensulfosäure* konnte eine Sulfomesitylensäure mit Chromsäure in Eisessiglösung nicht gewonnen werden. Auch auf das *Mesitylensulfamid* liefs sich dieses Oxydationsverfahren nicht anwenden. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt dieses Sulfamid, wie bekannt[9]), ein Sulfinid:

---

[1]) Vgl. diesen Bericht weiter unten. — [2]) Am. Chem. J. 8, 268. — [3]) JB. f. 1866, 612. — [4]) Fittig und Storer, JB. f. 1867, 703. — [5]) JB. f. 1878, 793. — [6]) Daselbst 797. — [7]) JB. f. 1867, 706. — [8]) JB. f. 1879, 707. — [9]) Vgl. Jacobsen, daselbst 706; Hall und Remsen, JB. f. 1880, 922.

es würde somit, dem Obigen zufolge, die einzige Ausnahme von dem auf Oxydation in saurer Lösung bezüglichen Theile der Remsen'schen Regel[1]) darbieten.

A. Claus und E. Pieszczek[2]) untersuchten die Oxydation von *o-Dialkylbenzolen* mittelst übermangansauren Kali's. Aus *o-Xylol* erhielten Sie sowohl in der Wärme wie in der Kälte ausschliefslich *Phtalsäure*, keine o-Toluylsäure, selbst wenn Sie nur die Hälfte der zur Umwandlung beider Methyle in Carboxyle verlangten Menge des Oxydationsmittels anwendeten. Die entgegenstehende Angabe von Jacobsen[3]) erklärt sich wahrscheinlich so, dafs das von Diesem verarbeitete o-Xylol noch m-Xylol enthielt und das als o-Toluylsäure angesprochene Product unreine m-Toluylsäure war; allerdings entsteht neben letzterer aus dem *m-Xylol*, wie Claus in Gemeinschaft mit Burstert constatirte, stets *Isophtalsäure*. *o-Toluylsäure* kann übrigens, abweichend von dem, was Bieber und Fittig[4]) darüber berichtet haben, mit Chamäleon glatt in Phtalsäure übergeführt werden. Die Oxydation des *o-Aethyltoluols* ist bereits von Claus und Mann[5]) studirt worden. Es zeigte sich jetzt, dafs übermangansaures Kali daraus bei gewöhnlicher Temperatur neben vorwiegender *Terephtalsäure* Spuren von *o-Phtalsäure* und *o-Toluylsäure* erzeugt, bei 60° und in concentrirterer Lösung weniger Terephtalsäure, mehr o-Phtalsäure und gar keine Toluylsäure, bei 100° endlich, wenn noch Kalihydrat zugefügt war, nur geringe Mengen sowohl von p- wie von o-Phtalsäure[6]), wenn dieser Zusatz unterblieben war, nur noch Spuren von Phtalsäure, dagegen fast die theoretisch mögliche Menge von Kohlensäure. Aus *o-Cymol* wurde, nach in Gemeinschaft mit Dyckerhoff angestellten Versuchen, ganz analog in der Kälte viel Terephtalsäure, wenig o-Phtalsäure, in der Siedehitze anscheinend nur Kohlensäure, jedenfalls keine

[1]) Siehe die beiden vorangehenden Referate; vgl. übrigens Fileti und Cross, diesen JB.: Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — [2]) Ber. 1886, 3083. — [3]) Vgl. Dessen im JB. f. 1878, 385 f. besprochene Arbeit. — [4]) Vgl. die im JB. 1869, 416 f. besprochene Abhandlung. — [5]) JB. f. 1885, 685. — [6]) Nach den numerischen Angaben des Originals wären so aus 5 g o-Aethyltoluol neben 0,2 g Phtalsäure 2,3 g Terephtalsäure erhalten; es soll zweifelsohne heifsen: 0,3 g Terephtalsäure. (*C. L.*)

Terephtalsäure erhalten. Die sehr bemerkenswerthe Entstehung von Terephtalsäure aus den Orthoverbindungen mufs offenbar auf einem Zusammentreten primär gebildeter Spaltungsproducte beruhen. — Den Siedepunkt des *o-Aethyltoluols* bestimmten Claus und Pieszcek zu 160° (uncorr.). Das unter Anwendung von Eisen als Halogenüberträger gewonnene *Monobrom-o-äthyltoluol*, $C_9H_{11}Br$, stellte ein farbloses, bei 220 bis 221° siedendes Oel vor. Durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,1 auf 190 bis 200° wurde dasselbe zu einer bei 118° schmelzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen, Nädelchen bildenden *Monobromtoluylsäure*, $C_8H_7BrO_2$, oxydirt, welche mit den Alkalien, Kalk und Baryt krystallisirende Salze gab. Da nun im Brom-o-äthyltoluol das Brom vermuthlich in die Parastellung zum Methyl eingetreten ist, entsprechend der Formel $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_2H_{5[2]}, Br_{[4]})$, so würde die Bromtoluylsäure $C_6H_3(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, Br_{[4]})$ sein. Die erst bei 174 bis 176° schmelzende *Monobrom-o-toluylsäure* von Jacobsen[1]), für welche dieser schon dieselbe Constitution in Anspruch nahm, wäre dann $C_6H_3(COOH_{[1]}, CH_{3[2]}, Br_{[4]})$ zu formuliren. Mit rauchender Salpetersäure wurden aus dem Kohlenwasserstoff *Mononitro-o-äthyltoluol*, $C_9H_{11}(NO_2)$, und *Dinitro-o-äthyltoluol*, $C_9H_{10}(NO_2)_2$, erhalten, beides noch unter 0° flüssig bleibende, schwach gelbliche Oele. Durch Einwirkung eines Gemisches von 3 Thln. concentrirter und 1 Thl. rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei Wasserbadtemperatur entstand neben geringeren Mengen einer noch nicht eingehender untersuchten *o-Aethyltoluol-α-sulfosäure*, welche schwer lösliche *Blei-* und *Baryumsalze* bildete, als Hauptproduct die nur leicht lösliche Salze gebende *o-Aethyltoluol-β(p?)-monosulfosäure*, ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Von deren *Salzen* wurden untersucht: $C_9H_{11}SO_3Na.H_2O$; $C_9H_{11}SO_3K.H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca.2H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba.3H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Pb.3H_2O$; $(C_9H_{11}SO_3)_2Cu.H_2O$, alle blätterig krystallisirend, sowie das *Silbersalz*. Das *Chlorid* wurde nur ölförmig erhalten, das *Amid* zunächst ebenso, doch ging dieses allmählich in den krystallinischen Zustand über.

---

[1]) JB. f. 1884, 579.

O. Jacobsen[1]) untersuchte zwischen 170 und 200° siedende *Kohlenwasserstoffe* aus *Steinkohlentheeröl*, welche in heifser, concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden waren. Die einzelnen Gemengtheile wurden theils direct durch Fractioniren, theils durch Krystallisation der Baryum- und Natriumsulfonate, in letzter Instanz aber namentlich der Sulfamide von einander getrennt. Das von K. E. Schulze[2]) im Theeröl aufgefundene Durol oder ein anderes Tetramethylbenzol[3]) waren nicht vorhanden. Das untersuchte Material war vielmehr zum grofsen Theil aus Naphtalin und etwas Mesitylen enthaltendem *Pseudocumol* zusammengesetzt. Der Siedepunkt dieses letzteren wurde in fast absoluter Uebereinstimmung mit Warren[4]) zu 169,5° bestimmt; der früher[5]) etwas zu niedrig angegebene Schmelzpunkt des *Pseudocumolsulfamids* zu 181°. Ein in Alkohol noch schwerer als letzteres lösliches *Sulfamid* vom Schmelzpunkt 195° erwies sich als dasjenige des *Hemellithols*[6]). Die Bildung dieses Trimethylbenzols könnte vielleicht, in Erweiterung der von Jacobsen aufgestellten Hypothese[7]), durch Condensation von Acetylen mit Allylen und Crotonylen gemäfs der Gleichung $C_2H_2 + C_2H(CH_3) + C_2(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]})$ erklärt werden. Aus einem in Alkohol sehr leicht löslichen und schon bei 122 bis 123°, ebenso wie beim Auflösen in kochendem Wasser schmelzenden *Sulfamide* liefs sich ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{10}H_{14}$, abspalten. Dieser siedete bei 175 bis 175,5° und wurde bei —15° nicht fest. Mit Brom bei Gegenwart von Jod in der Kälte gab er ein *Tetrabromderivat*, $C_{10}H_{10}Br_4$, bei 212° schmelzende, feine Nadeln. Die Natur dieses Kohlenwasserstoffs konnte noch nicht genauer ermittelt werden; es mufs aber in demselben ein Benzolderivat mit längerer Seitenkette vorliegen.

Derselbe[8]) gab, nachdem Ihm die Abscheidung des *Hemellithols*, $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]})$, aus Theeröl[9]) nun

---

1) Ber. 1886, 2511. — 2) JB. f. 1885, 686. — 3) Vgl. diesen Bericht S. 598. — 4) JB. f. 1865, 514. — 5) JB. f. 1876, 393; vgl. auch JB. f. 1877, 375. — 6) Siehe das folgende Referat. — 7) JB. f. 1877, 369. — 8) Ber. 1886, 2517. — 9) Vgl. das vorstehende Referat.

doch[1]) gelungen war, eine eingehendere Beschreibung dieses Kohlenwasserstoffs. Derselbe war von Ihm in geringen Mengen zuerst aus der α-Isodurylsäure[1]), dann auch aus der Prehnitylsäure[2]) gewonnen worden. Unter den Producten der Einwirkung von Methylchlorid und Chloraluminium auf die Xylole wurde er dagegen vergeblich gesucht. Das Hemellithol siedet bei 175 bis 175,5°, also höher als die Isomeren. Ueberhaupt zeigt sich, wie Jacobsen bemerkt, bei den *mehrfach methylirten Benzolen* für den *Siedepunkt* die Regel, dafs es fast gleichgültig ist, ob zwei Methyle zu einander in Para- oder in Metastellung sich befinden, dafs dagegen jede Ersetzung einer solchen durch eine Orthostellung eine Erhöhung des Siedepunktes[3]) um 6 bis 8° bewirkt[4]). Beim Abkühlen auf — 15 bis — 20° erstarrte das Hemellithol noch nicht. *Tribromhemellithol*, $C_9H_9Br_3$, ist schon beschrieben[1]). Ebenso wurde bereits ein nahe bei 100° sich verflüssigendes *Nitroproduct* erwähnt; dasselbe bildet sich intermediär bei der Bereitung des *Trinitrohemellithols*, $C_9H_9(NO_2)_3$, eines in Prismen vom Schmelzpunkt 209° krystallisirenden Körpers. Beim Auflösen des Kohlenwasserstoffs in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine *Hemellitholsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, SO_3H_{[5]})$, welche in wasserhaltigen Tafeln anschiefst. Ihr *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, scheidet sich in sehr schwer löslichen, wasserfreien Blättchen, ihr *Natriumsalz*, $C_9H_{11}SO_3Na . H_2O$, in grofsen Tafeln aus; das *Calciumsalz* ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte. Das *Hemellitholsulfamid* schmilzt bei 195 bis 196°. Aus dem Natriumsulfonate wurde nach üblicher Methode *Hemellithenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, OH_{[5]})$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 81° gewonnen, welche mit Eisenchlorid

[1]) Vgl. JB. f. 1882, 415. — [2]) Vgl. diesen JB. S. 600. — [3]) Vgl. Körner, JB. f. 1875, 361. — [4]) In der folgenden Uebersicht seien die *Siedepunkte* der betreffenden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt, wobei allerdings zu bemerken ist, dafs nicht sämmtliche Zahlen als sicher bestimmt gelten können.

	p- resp. *s*-	*m*- resp. *a*-	*o*- resp. *v*-
Dimethylbenzol	137°	138°	142°
Trimethylbenzol . . .	164°	169,5°	175,5°
Tetramethylbenzol . .	191°	196°	204°

keine Färbung gaben. Durch Oxydation des Hemellithols mit Salpetersäure entstand nur eine *Hemellithylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[3]})$. Dieselbe, auch in heifsem Wasser wenig löslich, krystallisirte aus Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in Blättchen, und schmolz bei 144°. Ihr *Calciumsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ca . H_2O$, lieferte bei der Destillation mit Kalk o-Xylol. Durch Oxydation des Hemellitholsulfamids mit schwach alkalischer Chamäleonlösung wurden erhalten: *α-Sulfaminhemellithylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, COOH_{[3]}, SO_2NH_{2[5]})$, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 238° krystallisirte und ein *Baryumsalz*, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba . 5H_2O$, gab; sowie *β-Sulfaminhemellithylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, CH_{3[3]}, SO_2NH_{2[5]})$, welche sternförmig vereinigte, mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 174° bildete und ein *Baryumsalz*, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba . 4H_2O$, lieferte. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° entstanden aus diesen Aminsäuren *α-* und *β-Sulfohemellithylsäure*, von welchen die erstere durch weitere Spaltung bei 180 bis 190° in die oben erwähnte Hemellithylsäure überging, während die zweite hierbei gleichzeitig Kohlensäure verlor, so dafs statt der erwarteten isomeren Monocarbonsäure m-Xylol resultirte. Aus den beiden Sulfaminsäuren wurden vermittelst der Kalischmelze zwei *Oxyhemellithylsäuren* erhalten, von welchen nur festgestellt werden konnte, dafs sie mit Eisenchlorid hellbraune Fällungen, jedoch keine violette oder blaue Färbung erzeugten. — Jacobsen theilte bei dieser Gelegenheit noch mit, dafs J. Drofsbach aus dem *o-Xylol* durch anhaltendes Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure auf über 100° *Di-* und *Trinitro-o-xylol* dargestellt habe, ersteres in Nadeln vom Schmelzpunkt 71°, letzteres in bei 178° schmelzenden Schuppen.

Derselbe[1]) stellte *Aethylxylole* aus dem direct zu erhaltenden Brom-m-xylol, sowie dem Brom-o- und -p-xylol nach der Fittig'schen Methode dar. Eine nähere Kenntnifs dieser Kohlenwasserstoffe war Ihm mit Rücksicht auf Seine Untersuchung der zwischen 170 und 200° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls[2]) erwünscht; die Vergleichung namentlich der von den synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffen derivirenden Sulfamide mit den ent-

[1]) Ber. 1886, 2515. — [2]) Vgl. S. 595.

sprechenden, aus Theeröl gewonnenen Verbindungen führte indessen nicht zum Nachweis eines Aethylxylols in letzterem. — *Aethyl-m-xylol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, C_2H_{5[4]})$ [1]), kochte bei 184 bis 186° und blieb bei —15° noch flüssig. Die anfangs ölförmig sich ausscheidende, dann krystallinisch erstarrende *Aethyl-m-xylolmonosulfosäure* lieferte ein *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 2H_2O$, in Blättchen, ein *Natriumsalz*, $C_{10}H_{13}SO_3Na . 2H_2O$, in mikroskopischen Prismen; das *Sulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, schofs aus starkem Alkohol in Prismen, aus verdünntem Weingeist in feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 148° an. — Das *Aethyl-p-xylol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_2H_{5[2]}, CH_{3[4]})$, besafs ziemlich den gleichen Siedepunkt, 185°, und konnte ebenfalls nicht zum Erstarren gebracht werden. Die *Aethyl-p-xylolmonosulfosäure* bildete grofse, rhombische Blätter; ihr *Baryumsalz* krystallisirte wasserfrei, während das *Natriumsalz* nach der Formel $C_{10}H_{13}SO_3Na . H_2O$ zusammengesetzt war. Das *Sulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, wurde aus starkem Alkohol in derben Krystallen, aus sehr verdünntem in perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 117° erhalten. Aufserdem wurden noch das *Trinitroäthyl-p-xylol*, welches bei 129° schmolz, sowie ein bei 91° schmelzendes *(Di-?) Bromderivat* dieses Kohlenwasserstoffes dargestellt. — Ueber die Eigenschaften des freien *Aethyl-o-xylols* $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, C_2H_{5[4]})$, wurden keine Angaben gemacht [2]). Die *Aethyl-o-xylol(mono?)sulfosäure* krystallisirte in grofsen Tafeln, das entsprechende *Sulfamid* aus starkem Alkohol in Prismen, aus mäfsig warmem, verdünntem Weingeist in feinen Nadeln; es schmolz bei 126°.

Derselbe [3]) berichtete über sehr bemerkenswerthe Umwandlungen des *Durols*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, CH_{3[5]})$, in einerseits *Hexamethylbenzol* und *Pseudocumol*, andererseits das dritte, bis dahin noch unbekannte Tetramethylbenzol, das *Prehnitol* [4]). Diese Umwandlungen erleidet der genannte Kohlenwasserstoff in Gestalt der *Durolmonosulfosäure*. Letztere, von Jacobsen und

---

1) Ernst und Fittig, JB. f. 1865, 556. — 2) Siehe übrigens Armstrong und Miller, Dimethyläthylbenzol, JB. f. 1883, 997. — 3) Ber. 1886, 1209. — 4) Vgl. auch Kelbe und Pathe, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

Schnapauff[1]) mittelst Sulfurylchlorhydrins erhalten, kann mit concentrirter Schwefelsäure nur in der Art bereitet werden, dafs man 10 Thle. von dieser mit 1 Thl. gepulverten Durols bei 15 bis 20° nicht länger als 6 bis 10 Stunden in Berührung läfst. Etwa drei Viertel des angewandten Kohlenwasserstoffs bleiben dabei unverändert; die Durolmonosulfosäure wird aus der schwefelsauren Lösung durch Eintragen von Eisstückchen krystallinisch abgeschieden. Vermischt man die reine Säure oder deren Natriumsalz mit concentrirter Schwefelsäure, so wird alsbald der gröfste Theil des Durols wieder abgespalten; es treten hier offenbar eigenthümliche Gleichgewichtsverhältnisse ins Spiel. Läfst man aber die Schwefelsäure vier bis acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur oder während drei bis fünf Stunden bei 100° einwirken, so bleibt schliefslich nur wenig ungelöst: dies ist dann aber nicht mehr Durol, sondern *Hexamethylbenzol*, welches durch Ausschütteln mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus Alkohol in bei 166° schmelzenden Krystallen gewonnen wurde; der Siedepunkt lag bei 264 bis 265°. Das Gelöste andererseits ist dann ebenso wenig noch Durolsulfosäure; es haben sich vielmehr drei neue Sulfosäuren gebildet, welche in Form ihrer Amide getrennt werden können. Das an Menge vorwiegende, bei 187° schmelzende *Sulfamid* giebt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170 bis 180° das sogleich näher zu beschreibende *Prehnitol*. Die beiden anderen *Sulfamide*, mit den Schmelzpunkten 170 bis 172° und 110 bis 116°, leiten sich von den beiden bis dahin noch nicht bekannten *Monosulfosäuren* des *Pseudocumols* ab[2]). In rauchender Schwefelsäure löst sich Durol zu *Duroldisulfosäure* auf, welche Umwandlungen, wie sie an der Monosulfosäure beobachtet wurden, nicht erleidet; daher stehen auch die Resultate von K. E. Schulze[3]) mit denen der vorliegenden Arbeit nicht im Widerspruch. — Das *Prehnitol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, siedet bei 204°; in der Kälte erstarrt es zu einer grofskrystallinischen Masse, welche bei —4° wieder schmilzt. *Dibromprehnitol*, $C_{10}H_{12}Br_2$, wurde bei der

[1]) JB. f. 1885, 687; vgl. dazu die Abhandlung von Markownikoff, diesen Bericht S. 586. — [2]) Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [3]) JB. f. 1885, 687.

Krystallisation aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 210°, *Dinitroprehnitol*, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$, aus Alkohol in gelblichweißen Prismen vom Schmelzpunkt 178° erhalten. Der neue Kohlenwasserstoff löst sich in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure leicht zu *Prehnitolmonosulfosäure*, $C_{10}H_{13}(SO_3H)$, auf, welche in wasserhaltigen Nädelchen auskrystallisirt. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba$, bildet wasserfreie Krystallkrusten, das *Natriumsalz*, $C_{10}H_{13}SO_3Na . H_2O$, kleine Tafeln. Das *Amid* wurde bereits erwähnt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 und 4 Vol. Wasser) geht das Prehnitol in *Prehnitylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]})$, über, welche aus Alkohol in Prismen mit dem Schmelzpunkt 167,5° anschießt. Ihr *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca . 4(?)H_2O$, giebt, mit Kalk destillirt, *Hemellithol* [1]). — Es wurde auch noch das *Pentamethylbenzol* auf sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure geprüft. Dasselbe wird davon schon bei gewöhnlicher Temperatur in noch kürzerer Zeit als Durol umgewandelt: die Producte waren *Isodurol* und ein bei 165° schmelzender, schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welcher, nach der Analyse zu schließen, möglicherweise *Octomethylanthracen* sein könnte. Angesichts der eigenthümlichen Wirkungsweise der Schwefelsäure in den beschriebenen Fällen, welche sich theils in Ab- und Aufbau, theils in Umlagerung documentirt, wird man, wie Jacobsen bemerkt, unwillkürlich an diejenige des Aluminiumchlorids erinnert.

O. Widman und J. A. Bladin [2]) erhielten bei der Oxydation von *Cymol* mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung *Oxyisopropylbenzoësäure* in Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° [3]). Die Oxydation verläuft also in alkalischer Lösung anders als in saurer, was übrigens auch schon aus den Resultaten anderer Forscher hervorgeht [4]). — Durch Behandeln des Cymols mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure gelang es Ihnen nicht, das flüssige o-Nitrocymol von Fittica [5]) und Landolph [6]) zu

---

[1]) Vgl. oben S. 595 f. — [2]) Ber. 1886, 583. — [3]) Vgl. auch Remsen, diesen Bericht S. 591. — [4]) Vgl. den folgenden Artikel. — [5]) JB. f. 1873, 363. — [6]) Daselbst 368.

gewinnen; es resultirte dafür im ersteren Falle das von Michaëlis[1]) und jüngst auch von Claus[2]) beschriebene *p-Tolylmethylketon*, $CH_3-C_6H_4-CO-CH_3$, als eine bei 222,5 bis 224° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Schmelzpunkt des *Dibromtolylmethylketons*, $C_9H_8Br_2O$, wurde, in naher Uebereinstimmung mit Ersterem, bei 99° gefunden. *Tolylmethylacetoxim*, $CH_3-C_6H_4-C(NOH)-CH_3$, bildete bei 88° schmelzende, kurze Krystalle, das entsprechende *Phenylhydrazid*, $CH_3-C_6H_4-C(N_2H-C_6H_5)-CH_3$, bei 97° schmelzende, farblose Prismen, welche sich beim Liegen an der Luft zersetzten.

O. Widman[3]) stellte für die Umlagerungen der in den *Cymol-* und *Cuminverbindungen* vorhandenen *Propyl-* resp. *Isopropyl*gruppe die Regel auf, dafs Methyl, in Parastellung zu dieser Gruppe befindlich, zur Bildung von normalem Propyl, Carboxyl in der nämlichen Stellung dagegen zur Bildung von Isopropyl prädisponire. Er begründete diesen Satz, wie folgt: Isopropyl lagert sich zu normalem Propyl um bei der Reduction des Cuminalkohols zu Cymol, nach Kraut[4]); bei der Umwandlung von Cumylchlorid in Cymol nach Paternò und Spica[5]); sowie bei der Reduction des Nitrocymylenchlorids[6]) zu Cymidin, nach Seinen eigenen Versuchen[7]). In diesen Reactionen wird, wie ersichtlich, gleichzeitig Methyl gebildet. Normales Propyl lagert sich andererseits in Isopropyl um bei der Oxydation des Cymols zu Cuminsäure im Thierkörper, nach Nencki und Ziegler[8]) — oder durch Schütteln mit Natronlauge und atmosphärischem Sauerstoff, nach Radziszewski[9]); bei der Oxydation von Cymol zu Oxyisopropylbenzoësäure mit Kaliumpermanganat[10]); bei der analogen Umwandlung der Cymolsulfosäure in Oxyiso-

---

[1]) und Gleichmann, JB. f. 1882, 766. — [2]) Dieser JB.: Ketone. — [3]) Ber. 1886, 251. — [4]) JB. f. 1878, 534; bestätigt von Jacobsen, in der JB. f. 1879, 370 besprochenen Arbeit. — [5]) Daselbst 369. — [6]) Diese Verbindung wäre unter solcher Voraussetzung richtiger *Nitroisocymylenchlorid* zu nennen. (*C. L.*) — [7]) JB. f. 1882, 704. — [8]) JB. f. 1872, 823; bestätigt durch v. Gerichten, vgl. Dessen im JB. f. 1878, 420 besprochene Abhandlung; ferner durch Jacobsen, JB. f. 1879, 979. — [9]) Nach der Mittheilung von Nencki; vgl. Dessen im JB. f. 1881, 1033 erwähnte Abhandlung. — [10]) Vgl. das vorstehende Referat.

propylsulfobenzoësäure, nach R. Meyer[1]); bei der Oxydation des Thymols, welches nach Widman[2]) normales Propyl enthält, zu m-Oxycuminsäure mittelst der Kalischmelze, nach Barth[3]); sowie bei der entsprechenden Ueberführung des Carvacrols in die von Widman[4]) jetzt auch auf anderem Wege dargestellte o-Oxycuminsäure, nach Jacobsen[5]). In diesen sämmtlichen Reactionen entsteht also zugleich Carboxyl. — Uebrigens scheint auch unter dem Einflusse einer die Parastellung einnehmenden Aldehydgruppe die Umlagerung von Propyl in Isopropyl sich zu vollziehen[6]); denn das Cuminol ist bis jetzt in der Natur nur in Begleitung von Cymol aufgefunden worden, und es dürfte daher die Annahme berechtigt sein, dafs es sich im pflanzlichen Organismus aus diesem gebildet habe.

Nachdem Derselbe[7]) Seine Regel bezüglich der Umlagerungen innerhalb der *Propylgruppe* der *Cymol-* und *Cuminverbindungen*[8]) alsdann dahin erweitert hatte, dafs, wie das Methyl, so auch der Acrylsäurerest CH=CH–COOH die Bildung normalen Propyls begünstige, zeigte Er[9]), dafs auch der Propionsäurerest CH_2-CH_2-COOH aller Wahrscheinlichkeit nach in gleichem Sinne wirke. Von der Perkin'schen[10]) *Cumenylacrylsäure (Isopropylzimmtsäure)* ausgehend, gelangte Widman nämlich auf drei verschiedenen Wegen zu einem und demselben *Propylhydrocarbostyril*, $C_3H_7-C_6H_3=[-CH_2-CH_2-CO-NH-]$. Er erhielt letzteres einerseits aus den beiden isomeren o-Amido-

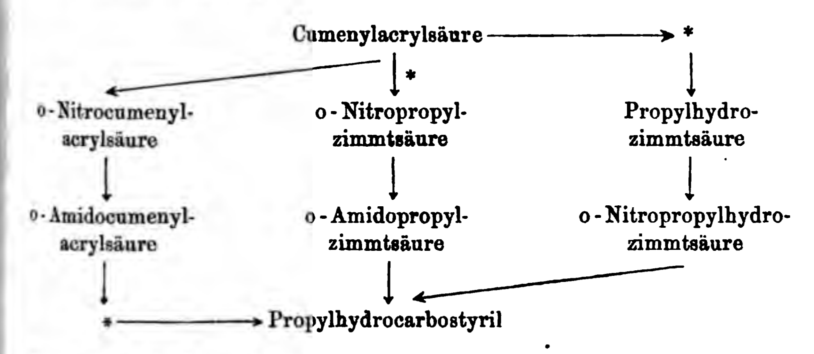
---

1) Vgl. JB. f. 1883, 463; auch Remsen, diesen Bericht S. 590. — 2) JB. f. 1885, 1274; ferner dieser JB.: Phenole. — 3) JB. f. 1878, 588, 807. — 4) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — 5) JB. f. 1878, 810. — 6) Vgl. Fileti, diesen Bericht, S. 604. — 7) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Widman macht es hier wahrscheinlich, dafs die Atomverschiebung nicht nach der ersten, sondern der zweiten der nachstehenden Gleichungen erfolge, in welchen das Wasserstoffatom und der Kohlenwasserstoffrest, welche ihren Platz wechseln, eingeklammert sind:

$$C_6H_5\text{-}CH(\text{-}CH_3)\text{-}CH_2(\text{-}H) = C_6H_5\text{-}CH(\text{-}H)\text{-}CH_2(\text{-}CH_3)$$
$$CH_3\text{-}CH(\text{-}C_6H_5)\text{-}CH_2(\text{-}H) = CH_3\text{-}CH(\text{-}H)\text{-}CH_2(\text{-}C_6H_5).$$

Es würde sich demnach, genau genommen, nicht um eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe, sondern um eine solche im ganzen Cumol- resp. Cymolcomplex handeln. (*C. L.*) — 8) Siehe voriges Referat. — 9) Ber. 1886, 2769. — 10) JB. f. 1877, 790.

derivaten, $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NH_{2[3]}, COOH_{[4]})$ [1]), jener Säure, der bei 165° schmelzenden, eigentlichen Amidocumenylacrylsäure (Amidoisopropylzimmtsäure) sowohl als auch der bei 154 bis 155° schmelzenden Amidonormalpropylzimmtsäure durch Hydrirung mittelst Natriumamalgams in alkalischer Lösung, wobei gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgte. Andererseits erhielt Er es auch, indem Er die Cumenylacrylsäure zuerst in die von Perkin [2]) so genannte *Cumenylpropionsäure*, $C_6H_4(C_3H_7, C_2H_4-COOH)$, diese sodann in das *o-Nitroderivat*, $C_6H_3(C_3H_{7[1]}, NO_{2[3]}, C_2H_4-COOH_{[4]})$, überführte und letzteres in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat reducirte. Es mufs nun offenbar in diesen Processen entweder die Isopropylgruppe zweimal in Normalpropyl, oder die normale Propylgruppe einmal in Isopropyl sich umgelagert haben. Widman nimmt auf Grund eines Analogieschlusses das erstere an; auch glaubt Er, dafs in dem zuletzt skizzirten Processe die Atomverschiebung bei der Reduction des Acrylsäurerestes zum Propionsäurereste stattgefunden habe, die Cumenylpropionsäure daher als *Propylhydrozimmtsäure* aufzufassen sei. In der folgenden Uebersicht sind diejenigen Phasen, bei welchen demzufolge die Umlagerung von Isopropyl in Normalpropyl eintreten würde, durch einen beigefügten Stern bezeichnet.



Das *Propylhydrocarbostyril* bildet bei 134° schmelzende Krystalle von tafelartigem oder domatischem Typus, welche nach

---

[1]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — [2]) JB. f. 1877, 791.

H. Bäckström dem rhombischen System angehören und das Axenverhältnifs 0,87978 : 1 : 1,64451 besitzen. Die *Propylhydrozimmtsäure* wurde in Blättern vom Schmelzpunkt 75,5° erhalten; ihre Darstellung aus der Cumenylacrylsäure geschieht am besten durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor; bei Anwendung von Natriumamalgam resultirten als Nebenproduct bei etwa 100° schmelzende Nadeln, in welchen vielleicht die wahre *Cumenylpropionsäure* zu erblicken ist. Die *o-Mononitropropylhydrozimmtsäure* wurde in bei 99° schmelzenden Krystallen gewonnen.

M. Fileti[1]) machte noch auf folgende Fälle von Umlagerungen bei *Cumin*- und *Cymolderivaten* aufmerksam. Isopropyl lagert sich in normales Propyl um bei der von Ihm[2]) aufgefundenen Spaltung des Cuminäthers in Cuminol und Cymol; normales Propyl andererseits in Isopropyl bei der von Ihm und Crosa[3]) bewirkten Oxydation des Chlor- und Bromcymols aus Thymol zu Chlor- und Bromcuminsäure, sowie bei der Ueberführung des Cymols in Cuminaldehyd nach Errera[4]). Der auf diese Atomwanderungen bezüglichen Regel[5]) gab Er die folgende Fassung: Die zu einem Kohlenstoffatom, an welches Sauerstoff nicht direct gebunden ist, in Parastellung befindliche normale Propylgruppe wandelt sich in Isopropyl um, sobald Sauerstoff in unmittelbare Bindung mit jenem Kohlenstoffatom tritt; und umgekehrt: die zu einem direct mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom in Parastellung befindliche Isopropylgruppe lagert sich in normales Propyl um, wenn der Sauerstoff aus der Molekel austritt und durch andere Elemente oder Gruppen verdrängt wird. Selbst wenn diese Gruppen Sauerstoff enthalten, bildet sich nach Fileti's Meinung normales Propyl. Letzteres nimmt Er deshalb z. B. auch in der *Cumenylacrylsäure*, $C_6H_4(C_3H_7, CH{=}CH{-}COOH)$[5]), an und sucht für das Seiner Regel widersprechende Verhalten der Nitroderivate dieser Säure eine Er-

---

1) Gazz. chim. ital. 16, 300. — 2) JB. f. 1884, 955. — 3) Dieser JB.: Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — 4) JB. f. 1883, 544; f. 1884, 538. — 5) Vgl. das vorhergehende Referat.

klärung in dem besonderen Einflufs der noch hinzugekommenen negativen Gruppe. — Um einen experimentellen Aufschlufs über die Natur der darin vorhandenen Propylgruppe zu erlangen, behandelte Er *Cumylidenchlorid*, $C_6H_4(C_3H_7, CHCl_2)$, *Cumonitril*, $C_6H_4(C_3H_7, CN)$, und *Homocuminsäure*, $C_6H_4(C_3H_7, CH_2-COOH)$, sowie *Propylphenylglycolsäure*, $C_6H_4[C_3H_7, CH(OH)-COOH]$, und *Propylbenzoylameisensäure*, $C_6H_4(C_3H_7, CO-COOH)$, — eine bei 106 bis 107° schmelzende, noch näher zu beschreibende Substanz — mit alkalischer Chamäleonlösung. Sämmtliche Verbindungen lieferten hierbei *Oxyisopropylbenzoësäure*. Da also die andere Seitenkette nicht intact blieb, so konnte aus dem Resultiren hydroxylirten Isopropyls auf die ursprüngliche Structur dieses Radicals nicht geschlossen werden. Aus Thymol erhaltenes *Bromcymol*, $C_6H_4(C_3H_{7[1]}, Br_{[2]}, CH_{3[4]})$ [1]), war mittelst Kaliumpermanganats nicht zu oxydiren.

O. Widman [2]) kam in einer Discussion der von Fileti [3]) aufgestellten Regel zu dem Resultat, dafs dieselbe zu einem Theil im Widerspruch mit den Thatsachen, zu einem anderen Theil wenigstens unbewiesen sei — letzteres, was z. B. die Voraussetzung von Isopropyl im Cuminalkohol anbetreffe [4]).

M. Fileti [5]) entgegnete darauf, dafs Er einerseits Seine Regel in der allgemeinen Form, in welcher Er sie gegeben, eben nur im Sinne einer Hypothese betrachtet wissen wolle; dafs andererseits auch die von Widman vorgetragenen Sätze mit den Ergebnissen des Experiments nicht immer in absoluter Uebereinstimmung seien. — Er erinnerte bei dieser Gelegenheit daran, dafs Er [6]) die von Widman [7]) vor einiger Zeit beschriebene Acet-m-amidocuminsäure bereits früher als Dieser erhalten habe.

E. A. v. Schweinitz [8]) stellte *Octylbenzol*, $C_{14}H_{22}$, dar, welches bis dahin nur in Gestalt einiger von Beran [9]) gewonnener Deri-

---

[1]) Siehe vorige Seite. — [2]) Ber. 1886, 2781. — [3]) Siehe das vorangehende Referat. — [4]) Diese Voraussetzung hatte übrigens Widman in der S. 601 wiedergegebenen Abhandlung selbst ausgesprochen. (*C. L.*) — [5]) Gazz. chim. ital. 16, 497. — [6]) JB. f. 1881, 824. — [7]) JB. f. 1883, 1209. — [8]) Ber. 1886, 640. — [9]) JB. f. 1885, 918.

vate bekannt war. Er bediente sich dabei der Fittig'schen Methode, indem Er Natrium auf eine mit dem doppelten Volumen Aether verdünnte Mischung von Brombenzol und normalem Octylbromid einwirken liefs. Er erhielt es so — und zwar neben dem höher siedenden *Dioctyl*[1]) — als farbloses Oel von süfslichem Geschmack und Geruch, welches bei 261 bis 263° (uncorr.) überdestillirte, bei 0° nicht erstarrte und bei 15° das specifische Gewicht 0,849, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, besafs. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure lieferte dasselbe Benzoësäure, jedoch nur in geringer Menge. Durch Schütteln mit Bromwasser unter schliefslichem kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde *Monobromoctylbenzol*, $C_6H_4Br(C_8H_{17})$, ein schweres, hellgelbes, zwischen 285 und 290° siedendes und bei 0° nicht erstarrendes Liquidum, gewonnen; durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure *Octylbenzolmonosulfosäure.* Die freie Säure war eine syrupöse Flüssigkeit; das *Bleisalz*, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Pb . 3H_2O$, bildete mikroskopische, leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{21}SO_3)_2Ba . H_2O$, ebenso wie das *Silbersalz*, $C_{14}H_{21}SO_3Ag . H_2O$, Blättchen.

Auch F. Ahrens[2]) brachte eine Mittheilung über *Octylbenzol*, welches Er ebenfalls nach der Fittig'schen Methode dargestellt hatte. Er wandte dabei jedoch Octylchlorid an und fügte den Aether erst nach vollendeter Reaction behufs Aufnahme des gebildeten Kohlenwasserstoffs hinzu. Die Eigenschaften des gewonnenen Octylbenzols fand Er wesentlich so, wie sie v. Schweinitz beschrieben hatte. Es bildete ein farbloses, angenehm riechendes, süfslich und zugleich brennend schmeckendes Oel vom specifischen Gewicht 0,852 bei 14°, siedete bei 262 bis 264° (uncorr.) und erstarrte bei —7° krystallinisch. Als Nebenproduct wurde nur etwas Benzol, kein Dioctyl beobachtet. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung oder besser Kaliumpermanganat resultirte gleichfalls nur Benzoësäure. Das *Monochloroctylbenzol*, $C_6H_4Cl(C_8H_{17})$, wurde unter Mitwirkung von wenig Jod und unter

---

[1]) Vgl. diesen JB. S. 570, woselbst auch eine der vorliegenden Arbeit angehängte Bemerkung über *Dioctyl* erwähnt ist. — [2]) Ber. 1886, 2717.

Erwärmung, in nicht ganz reinem Zustande, als bei etwa 270 bis 275° überdestillirendes Oel gewonnen. Das analog bereitete *Monobromoctylbenzol*, $C_6H_4Br(C_8H_{17})$, blieb bei —10° noch flüssig und siedete, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben des oben genannten Chemikers, bei 285 bis 287°. Die ungewohnt geringe Siedepunktsdifferenz zwischen dem Chlor- und dem Bromderivat veranlafste Ahrens zu der Vermuthung, dafs möglicherweise die Halogene eine verschiedene Stellung gegenüber dem Octyl im Benzolkern einnehmen könnten[1]). Das vermittelst Quecksilberoxyds dargestellte *Monojodoctylbenzol*, $C_6H_4J(C_8H_{17})$, konnte bei —4° zum Erstarren gebracht, dagegen nicht unzersetzt destillirt werden. Eigenthümlich verhielt sich das Octylbenzol beim Nitriren. In Berührung mit rauchender Salpetersäure gab es zunächst Krystalle von *m-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[3]})$, welches durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol, besser durch Sublimation, in langen, nur einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln vom Schmelzpunkt 123 bis 124° erhalten wurde. Beim Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade schied sich dann neben weiteren Antheilen des Metaderivates *p-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[4]})$, aus, welches beim Erhitzen erst nach jenem, und zwar in kleinen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 204° sublimirte. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure bei erhöhter Temperatur lösten sich diese Nitroverbindungen unter Oxydation zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren wieder auf. Aus der schliefslich erhaltenen, klaren Flüssigkeit fällte Wasser dann *o-Mononitrooctylbenzol*, $C_6H_4(C_8H_{17[1]}, NO_{2[2]})$, als schweres, gelbes Oel aus. Letzteres war das hauptsächlichste Product der Nitrirung. *Dinitrooctylbenzol*, $C_6H_3[C_8H_{17}, (NO_2)_2]$, wurde zufällig erhalten, als eine noch mit Salpetersäure durchtränkte Probe des m-Mononitroderivates mit Aether, danach mit Wasser übergossen wurde. Dasselbe fiel aus heifsem Alkohol in Form einer verfilzten, gelben Krystallmasse nieder; es war sublimirbar und schmolz bei 226°. Ein Versuch, die Stellung der

---

[1]) Hierbei mufs indessen berücksichtigt werden, dafs auch zwischen dem Chlorid und dem Kohlenwasserstoff selbst kein grofser Unterschied bezüglich des Siedepunktes besteht. (*C. L.*)

zweiten Nitrogruppe zu ermitteln, war erfolglos [1]). Beim Behandeln des o-Nitrooctylbenzols mit Zinn und Salzsäure wurde das *o-Amidoöctylbenzol* in Gestalt des, weifse, seidenglänzende Nadeln bildenden *Zinndoppelsalzes*, $[C_{14}H_{21}(NH_2).HCl]_2.SnCl_4$, gewonnen. Das *Chlorhydrat* krystallisirte aus Aether in weifsen Blättchen, während die wässerige Lösung nur einen rothen Rückstand hinterliefs.

F. Krafft [2]) beschrieb einige *hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe* und *Ketone*. Das unter Seiner Leitung durch Th. Steinmann untersuchte *Hexadecyl-* oder *Cetylbenzol*, $C_6H_5(C_{16}H_{33})$, eine gut krystallisirende, bei 27° schmelzende und unter einem Druck von 15 mm bei 230° siedende Verbindung, war von Diesem aus Jodbenzol, Cetyljodid und Natrium dargestellt. Mit rauchender Schwefelsäure gab es *Cetylbenzolmonosulfosäure*, deren schwer lösliches *Natriumsalz*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})SO_3Na$, in der Kalischmelze bei 250° das schön krystallisirte *Cetylphenol*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})OH$, lieferte; dieses besafs weder Geruch noch Geschmack, schmolz bei 77,5° und siedete unter 16 mm Druck bei 260 bis 261°. *Mononitrocetylbenzol*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})NO_2$, ein krystallinisches Pulver vom ungefähren Schmelzpunkt 35 bis 36°, wurde durch Zinn und Salzsäure in *Amidocetylbenzol*, $C_6H_4(C_{16}H_{33})NH_2$, übergeführt, eine bei circa 53° schmelzende und unter 14 mm Druck bei 254 bis 255° überdestillirende Base, deren *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4(C_{16}H_{33})NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, in Aether und starkem Weingeist ziemlich löslich war. — *Octadecylbenzol*, $C_6H_5(C_{18}H_{37})$, war analog mittelst *Octadecyljodid*, $C_{18}H_{37}J$, letzteres, mit dem Schmelzpunkt 33,5°, durch Einleiten von Jodwasserstoff in den eben geschmolzenen Alkohol dargestellt worden [3]). Das Octadecylbenzol wurde durch Fällen der ätherischen Lösung mit Weingeist, je nach der Concentration entweder zunächst ölförmig, oder direct in silberglänzenden Blättchen erhalten; unter 15 mm Druck siedete es bei 249°; der Schmelzpunkt lag bei 36°. Beim Erstarren

---

[1]) Die Behauptung, dafs *zwei* Dinitroverbindungen sich von dem m-Mononitrooctylbenzol nach der Theorie ableiten liefsen, beruht wahrscheinlich auf einem Schreib- oder Druckfehler. — [2]) Ber. 1886, 2982. — [3]) Vgl. diesen JB. S. 569.

scheint vorübergehend eine labide, 4 bis 5° niedriger schmelzende Modification zu entstehen, eine Erscheinung, welche in ähnlicher Weise auch beim Cetylbenzol beobachtet wurde. Mit Brom reagirte der neue Kohlenwasserstoff lebhaft; mit rauchender Schwefelsäure gab er eine *Octadecylbenzolmonosulfosäure*, deren *Natriumsalz*, $C_6H_4(C_{18}H_{37})SO_3Na$, blätterig krystallisirte und in der Kalischmelze *Octadecylphenol*, $C_6H_4(C_{18}H_{37})OH$, erzeugte. Dieses bildete Blätter, welche bei 84° schmolzen und dann unter 15 mm Druck bei 277° siedeten. Das farblose *Mononitrooctadecylbenzol*, mit dem approximativen Schmelzpunkt 48°, ging bei der Reduction in *Amidooctadecylbenzol* über. Diese Base schmolz bei etwa 61° und kochte unter 15 mm bei 274°. — Durch Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Palmitylchlorid in 2 Thln. Benzol mit 1½ Thln. Aluminiumchlorid stellte Krafft das *Pentadecylphenylketon*, $C_6H_5-CO-C_{15}H_{31}$, dar. Dasselbe krystallisirte aus heifsem Alkohol in grofsen Blättern; der Schmelzpunkt lag bei 59°, der Siedepunkt unter 15 mm bei 250,5 bis 251°. Mit Chromsäuremischung wurde es zu Benzoësäure und *Pentadecylsäure* [1]) oxydirt. — Analog bereitete auf Seine Veranlassung V. Auger, von Dem auch die Untersuchung der noch zu erwähnenden Oenanthylidenderivate herrührt, aus Benzol und *Heptoylchlorid* [2]) — dem unter gewöhnlichem Druck bei 145°, unter einem solchen von 23 mm bei 77° siedenden Chloride der Oenanthsäure — das *Hexylphenylketon*, $C_6H_5-CO-C_6H_{13}$. Dieses schmolz bei 17°, kochte unter 15 mm bei 155° und gab ein *Ketoxim*, $C_6H_5-C(NOH)-C_6H_{13}$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Durch Condensation von Heptoylchlorid und Dimethylanilin mit Chlorzink erhielt Derselbe neben einer anderen *Base* vom Schmelzpunkt 72,5° das *Hexyldimethylamidophenylketon*, $(CH_3)_2NC_6H_4-CO-C_6H_{13}$, welches bei 48,5° schmolz und unter 20 mm bei 190° kochte. Es bildete ein durch viel Wasser zerfallendes *Hydrochlorid*, sowie ein in Blättchen vom Schmelzpunkt 99,5° krystallisirendes *Ketoxim*, $(CH_3)_2NC_6H_4-C(NOH)-C_6H_{13}$. — Aus 1 Thl. *Oenanthylidenchlorid* [3]) — welches unter 15 mm bei

[1]) JB. f. 1879, 673. — [2]) Vgl. Cahours, Compt. rend. 25, 724. (Im JB. f. 1847 u. 1848, 363 nicht mit angeführt. — [3]) Limpricht, JB. f. 1857, 465.

65 bis 67° siedete —, 4 Thln. Benzol und 0,2 Thln. Aluminiumchlorid wurde das *Hexyldiphenylmethan* oder *Diphenylheptan*, $(C_6H_5)_2CH(C_6H_{13})$, gewonnen, ein bei 14° schmelzender, unter 10 mm bei 186°, unter 15 mm bei 193° überdestillirender Kohlenwasserstoff, welcher weiterhin in das *Dinitroderivat*, $(C_6H_4NO_2)_2CH(C_6H_{13})$, das *Diamidoderivat*, $(C_6H_4NH_2)_2CH(C_6H_{13})$, und das *Tetramethyldiamidoderivat*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH(C_6H_{13})$, übergeführt wurde. Letzteres, bei 59,5° schmelzend, unter 15 mm Druck bei 275° siedend, läfst sich einfacher durch directe Condensation von Oenanthol und Dimethylanilin mit Chlorzink bereiten. Das *Platindoppelsalz* dieser Tetramethylbase, $C_{23}H_{34}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildete einen gelben, krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Wenn zu dem Gemisch von Benzol und Oenanthylidenchlorid mehr Aluminiumchlorid, als angegeben, hinzugefügt wird, so wirkt dasselbe zugleich spaltend, und es resultirt hauptsächlich *Heptylbenzol* (*Phenylheptan*), $C_6H_5-C_7H_{15}$, welches unter 10 mm bei 108 bis 110° destillirt.

G. Bouchardat und J. Lafont[1]) bewirkten eine Isomerisation des *Terpentinöls* (*Terebenthens*)[2]), indem Sie zu einer Mischung von 1200 g desselben mit dem gleichen Volumen Eisessig nach und nach 880 g Chromsäure, ebenfalls in eisessigsaurer Lösung, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung hinzugaben. Dabei erlitt nur ein geringer Antheil eine Oxydation. Es wurde nun unter einem auf 4 cm verminderten Druck abdestillirt, das Destillat zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser sowie mit Alkalilauge behandelt und dann fractionirt. Derart wurden hauptsächlich zwei Producte abgeschieden. Das eine, in der Menge von 490 g bei 155 bis 156°, unter normalem Druck, übergehend, bestand aus einem Gemisch von unverändertem Terpentinöl und *Camphen*; es lieferte ein *Monohydrochlorid*, dessen specifisches Drehungsvermögen in alkoholisch-ätherischer Lösung zu —22,5° bestimmt wurde, während über den Schmelzpunkt nichts angegeben ist. Das andere Product, dessen Gewicht 130 g

---

[1]) Compt. rend. 102, 50; Bull. soc. chim. [2] 45, 167. — [2]) *Pinen* nach der Nomenclatur von Wallach, JB. f. 1885, 698.

betrug, destillirte bei 174 bis 178°; es enthielt aufser etwas *Cymol*, sowie Spuren sauerstoffhaltiger Verbindungen, ein neues Terpen: das *linksdrehende Terpilen*[1]). Dasselbe ähnelte sehr dem Citren[2]), lieferte namentlich, wie dieses, ein *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16}.2HCl$, vom Schmelzpunkt 47°, dessen Lösung optisch inactiv war. Das Terpilen unterschied sich aber von dem genannten Kohlenwasserstoff durch sein physikalisches Verhalten: $[\alpha]_D$ war ungefähr —65°, während diese Gröfse beim *Citren* zu + 104,9° bestimmt wurde.

Dieselben[3]) untersuchten ferner auch das Verhalten des *Terpentinöls* gegen *Eisessig* allein[4]). Eine Lösung von 1 Volumtheil des ersteren in 3 Volumtheilen des letzteren wurde in verschlossenen Gefäfsen bei gewöhnlicher Temperatur während sechs Monaten sich selbst überlassen. Danach wurde zur Fortnahme von Essigsäure mit Wasser und Alkalicarbonat behandelt und fractionirt, erst unter normalem Druck, bis die Temperatur von 180° erreicht war, von da ab unter einem Druck von kaum 1 cm. Das bei gewöhnlichem Barometerstand Ueberdestillirende bestand zum gröfsten Theil aus unangegriffenem Terpentinöl, welches nur eine Vermehrung des Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ von —39,6° auf —44,95° erfahren hatte und fast zu $^3/_4$ der angewandten Menge zurückgewonnen wurde, zum kleineren Theil aus *Terpilen*, $C_{10}H_{16}$, identisch mit dem in der vorstehend besprochenen Arbeit erhaltenen; dasselbe siedete bei 175° und zeigte ein specifisches Gewicht von 0,86 bei 0°, ein Drehungsvermögen von —62,15°. Das unter vermindertem Druck Uebergegangene enthielt Additionsproducte des ursprünglichen, sowie des umgewandelten Terpens mit der Essigsäure. Die Fraction von 95 bis 105° war *Terebenthenmonoacetat*, $C_{10}H_{16}.C_2H_4O_2$. Dieses hatte die Dichte 0,9820 bei 0° und nur ein geringes Drehungsvermögen, etwa 1,65°; durch Verseifung lieferte es ein actives *Borneol* (weshalb es auch als *Borneolacetat* bezeichnet werden

---

[1]) Vgl. JB. f. 1875, 389; auch eine Notiz von Berthelot, JB. f. 1885, 698. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1821. — [3]) Compt. rend. 102, 318; Bull. soc. chim. [2] 45, 291. — [4]) Ueber Aehnliches behandelnde Arbeiten derselben Autoren vgl. diesen JB.: Campher und Verwandtes.

könnte). Die Fraction 110 bis 116°, an Menge die vorige überwiegend, bestand aus *Terpilenmonoacetat*, $C_{10}H_{16} . C_2H_4O_2$. Das specifische Gewicht desselben war 0,9827, $[\alpha]_D = -58,4^{\circ}$. Durch Chlorwasserstoff wurde es in das bei 46 bis 48° schmelzende *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{16} . 2HCl$, übergeführt. Möglicherweise entsteht hierbei zunächst durch Addition eines Moleküls Chlorwasserstoff eine intermediäre Verbindung, ein Chloracetin. Das Terpilenmonoacetat würde sich sonach als ungesättigte Verbindung, als Derivat eines „bivalenten" Terpens, wie Bouchardat und Lafont sich ausdrücken, erweisen. Das andere Acetat, einem „monovalenten" Terpen entsprechend, zeigt solches Verhalten nicht.

In nahem Zusammenhang mit dieser Arbeit steht diejenige von Lextreit[1] über das Verhalten der *Terpene* gegen *Pikrinsäure*. In der Kälte scheint zwischen letzterer und dem *Terpentinöl* keine Reaction stattzufinden; erhitzt man aber einige Minuten zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten eine gelbe Masse aus, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol farblose Blätter giebt; diese stellen das *Terebenthenpikrat*, $C_{10}H_{16} . C_6H_3(NO_2)_3O$, vor. Dasselbe löste sich auch in Aether, nicht aber in Wasser. Mit Kali in alkoholischer Lösung ging es eine Verbindung vom Aussehen der Platinocyanüre ein. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge wurde es verseift und gab ein Sublimat von *Borneol*, $C_{10}H_{18}O$. Letzteres schmolz bei 199 bis 200° und siedete bei 211°, in diesen Constanten dem natürlichen Borneol gleichend, von welchem es sich nur durch das entgegengesetzte Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = -37^{\circ}$, unterschied; mit Chlorwasserstoff bildete es, wie jenes, eine durch kochendes Wasser leicht zersetzliche Verbindung. Durch Salpetersäure wurde das Borneol zu einem *Campher*, $C_{10}H_{16}O$, oxydirt, welcher wiederum mit dem gewöhnlichen Schmelz- und Siedepunkt gemein, aber ein Drehungsvermögen, $[\alpha]_D = -31^{\circ}2'$, hatte. — Die Pikrinsäure wirkt übrigens zu gleicher Zeit auf das *Terebenthen* auch isomerisirend ein; der solchergestalt umgewandelte Kohlenwasserstoff giebt aber

---

[1]) Compt. rend. 102, 555.

kein Pikrat mehr, und ebenso wenig thun dies das *Tereben* und das *Camphen*. Aus *Thymen* dagegen wurden Verbindungen erhalten, welche sich mit denjenigen aus Terebenthen durchaus identisch erwiesen.

L. Pesci[1]) gab eine Zusammenstellung Seiner Arbeiten[2]) über das *Phellandren*[3]).

Im Anschlufs an letztere liefsen Derselbe und C. Bettelli[4]) auch auf französisches *Terpentinöl* vom Siedepunkt 156 bis 158° und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -37{,}92^0$ salpetrige Säure einwirken. Sie verfuhren dabei so, dafs Sie zu einem gut durchgeschüttelten Gemisch von 100 Thln. des Kohlenwasserstoffs und 545 Thln. verdünnter Schwefelsäure (aus 145 Thln. concentrirter Säure und 400 Thln. Wasser bereitet) 135 Thle. Kaliumnitrit in 75 procentiger Lösung tropfenweise und unter Abkühlung hinzufügten und dann mit viel Wasser verdünnten. Es resultirte ein olivengrünes Oel, welches noch viel des Ausgangsmaterials enthielt und selbst bei — 18° keine feste Verbindung ausschied. Dasselbe wurde nun mit verdünntem Ammoniak behandelt. Danach liefs sich durch Ausschütteln mit Aether und nachfolgende Destillation im Wasserdampfstrom, wobei zuerst unangegriffenes Terpentinöl überging, *Mononitroterebenthen*, $C_{10}H_{15}NO_2$, gewinnen. Dieses stellte ein gelbes, pfefferminzähnlich riechendes Oel vor, welches im Wasser untersank, für sich auch unter vermindertem Druck nicht destillirbar war und stark nach links drehte. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Salzsäure eine der betreffenden, complicirt zusammengesetzten Verbindung aus Phellandren etwa entsprechende Säure nicht ausgefällt. Das Nitroterebenthen wurde mittelst Zinkstaubs und Eisessig zu *Monoamidoterebenthen*, $C_{10}H_{15}(NH_2)$, reducirt, einem farblosen, leichten Liquidum von unangenehmem Geruch, welches unter 9 bis 13 mm bei 94 bis 97°, unter 17 bis 23 mm bei 99 bis 103°, unter 40 mm bei 117°, unter 755 mm bei 197 bis 200° siedete, in letzterem

---

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 225. — [2]) JB. f. 1883, 1424; f. 1884, 547; f. 1885, 698. — [3]) Ueber das *ätherische Oel von Phellandrium aquaticum* ist auch eine Dissertation von C. Bauer, Freiburg 1885, erschienen. — [4]) Gazz. chim. ital. **16**, 337; Ann. chim. farm. [4] **4**, 145.

Falle unter geringer Zersetzung. In Wasser löste diese Base sich wenig, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.; sie reagirte stark alkalisch. Ihr *Hydrochlorid*, $C_{10}H_{17}N.HCl$, dessen Lösung linksdrehend war, krystallisirte in rechtwinkligen, perlmutterglänzenden Tafeln; das *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$, welches durch kaltes Wasser nicht gelöst, durch kochendes zersetzt wurde, in sechsseitigen Platten; das *Oxalat* in schwer löslichen Blättchen. Das *Sulfat* bildete eine gelatinöse, zerfliefsliche Masse. Die Base besitzt nach Versuchen von P. Albertoni schon in geringen Dosen eine ausgesprochene physiologische Wirkung, namentlich auf die Nervencentren. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gab sie *Trimethylterebenthylammoniumjodid*, $C_{10}H_{15}N(CH_3)_3J$, eine in rectangulären Blättchen krystallisirende Verbindung, welche weiterhin einerseits in das, zerfliefsliche Nädelchen bildende *Chlorid* und das, in fast unlöslichen Krystallkörnern ausfallende *Platindoppelsalz*, $[C_{10}H_{15}N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$, andererseits in das freie *Trimethylterebenthylammoniumhydroxyd* übergeführt wurde. Die mit stark basischen Eigenschaften begabte Lösung dieses letzteren hinterliefs beim Verdunsten in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre einen Rückstand zerfliefslicher Nadeln. — Aus dem durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Terebenthen erhaltenen grünen Oele, aus welchem ein Additionsproduct nicht hatte isolirt werden können, liefs sich durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure ein dem entsprechenden Phellandrenderivat analoges Diamin ebenso wenig abscheiden.

G. Errera [1]) bemerkte, dafs das *Stilben*, $C_{14}H_{12}$, für welches Kade [2]) als charakteristische Reaction das Eintreten einer rothen Färbung beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid angegeben hatte, an dieser Erscheinung gar nicht activ betheiligt sei, deren Zustandekommen vielmehr durch die Gegenwart von Wasser bei dem Versuche bedingt werde.

H. Griepentrog [3]) berichtete über eine neue Synthese des *Triphenylmethans*, $C_{19}H_{16}$, welches Er, analog wie Baeyer [4]) das

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 325. — [2]) Vgl. Dessen im JB. f. 1879, 391 besprochene Abhandlung; für Stilben ist dort *Toluylen* gesagt. — [3]) Ber. 1886, 1876. — [4]) JB. f. 1874, 415.

unsymmetrische Diphenyläthan, durch Condensation von *Benzaldehyd* mit *Benzol* darstellte. Er wandte 80 g des ersteren und 114 g des letzteren, sowie 80 g Chlorzink an und setzte das Gemisch sechs bis acht Stunden lang einer Temperatur von 250 bis 270° aus. Das in geeigneter Weise gereinigte Product lieferte bei der Destillation 10 g Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 92° und etwa 15 g eines mit diesem gegen 360° übergehenden flüssigen *Kohlenwasserstoffs*, dessen genauere Diagnose noch aussteht. — Aehnlich erhielt Er durch Erhitzen von 90 g Benzaldehyd und 150 g *Toluol* mit 90 g Chlorzink ein von 360 bis 400° überdestillirendes, ölförmiges Gemisch isomerer *Ditolylphenylmethane*, $C_{21}H_{20}$ [1]), welche noch nicht von einander getrennt werden konnten.

Metamer mit den letztgenannten Kohlenwasserstoffen sind die von W. Hemilian [2]) dargestellten *Diphenylxylylmethane*, $C_{21}H_{20}$. Das Diphenyl-p-xylylmethan hatte Derselbe vor einiger Zeit [3]) durch Condensation von Benzhydrol und p-Xylol mittelst Phosphorsäureanhydrid erhalten; nach der gleichen Methode gewann Er nun auch *Diphenyl-m-* und *-o-xylylmethan*. — Aus m-Xylol bildete sich, wenigstens der Hauptsache nach, nur ein einziges *Diphenyl-m-xylylmethan*, welches die Constitution $C_6H_3[CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH(C_6H_5)_{2[4]}]$ besitzt. Dasselbe ging bei der Destillation der mit Wasser und Natronlauge behandelten Reactionsmasse über 360° als hellgelbes Oel über, welches erst nach mehreren Tagen erstarrte. Von Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn wurde es leicht aufgenommen. Aus warmen Lösungen fiel es zunächst ölförmig aus; es krystallisirte am leichtesten, wenn die warm gesättigte Eisessiglösung mit dem zweifachen Volumen Aether versetzt und letzterer dann langsam verdunstet wurde. Auf diese Weise wurden ziemlich grofse, sechsseitige Prismen erhalten, welche bei 61,5° schmolzen. Oxydationsmitteln gegenüber verhielt der neue Kohlenwasserstoff sich ähnlich dem isomeren p-Xylylderivat. Bei 15- bis 16stündigem Kochen von je 5 g mit 20 g Kaliumdichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten

---

[1]) Vgl. Thörner und Zincke, JB. f. 1878, 636. — [2]) Ber. 1886, 3061. — [3]) Siehe JB. f. 1883, 562 f.

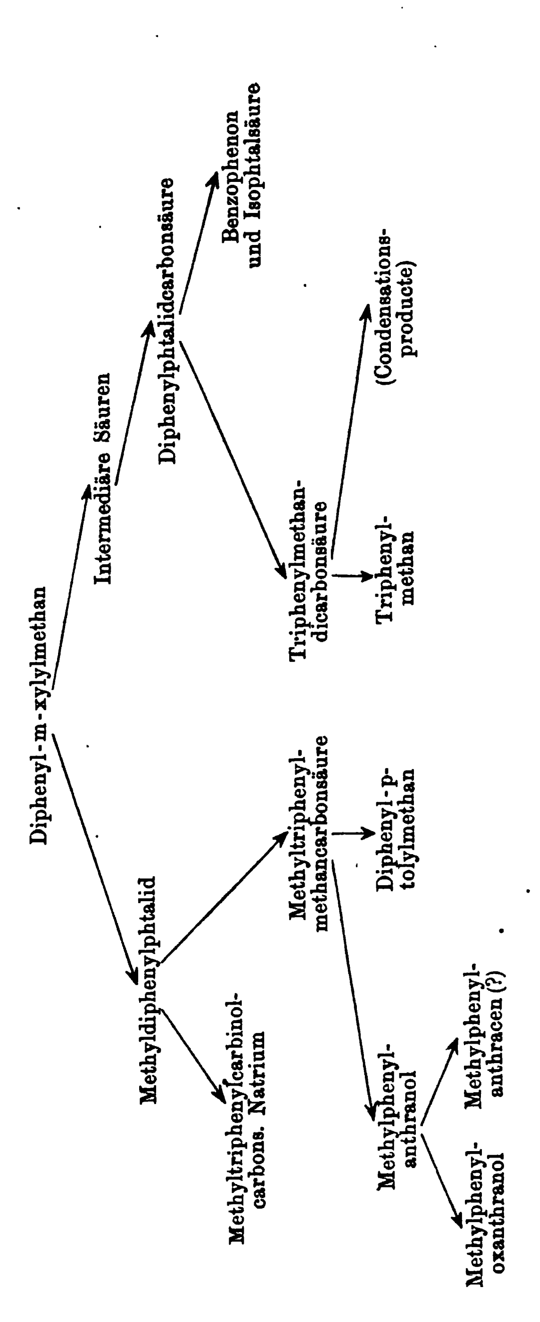
Volumen Wasser verdünnt, lieferte es, wie jenes, ein in Soda lösliches und ein darin unlösliches Product. Letzteres wurde in Aether aufgelöst und aus Alkohol umkrystallisirt, woraus es in centimeterlangen, oft kreuzförmig verbundenen Prismen vom Schmelzpunkt 147° anschofs. Es erwies sich als ein isomeres *Methyldiphenylphtalid*, $(C_6H_5)_2=C=[-O-CO-C_6H_3(CH_3)-]$, woraus die Orthostellung der oxydirten Methylgruppe zum Diphenylmethanrest hervorgeht. Durch Kochen mit Natron in concentrirter, alkoholischer Lösung wurde der Lactonring gesprengt unter Bildung von *methyltriphenylcarbinol-o-carbonsaurem Natrium*, $(C_6H_5)_2=C(OH)-C_6H_3(CH_3)-COONa$, einem undeutlich krystallinischen Salz, aus welchem Chlorwasserstoffsäure die Phtalidverbindung regenerirte, nach der mittelst Zinkstaubs in alkalischer Lösung bewirkten Reduction aber die beständige *Methyltriphenylmethancarbonsäure*, $(C_6H_5)_2=CH-C_6H_3(CH_3)-COOH$, fällte. Diese bildete Tafeln vom Schmelzpunkt 203°, ihr zunächst entstandenes *Natriumsalz* seidenglänzende Nadeln. Auch ihr *Baryumsalz*, $(C_{21}H_{17}O_2)Ba.3H_2O$, und ihr *Silbersalz*, $C_{21}H_{17}O_2Ag$, krystallisirten nadelförmig und theilten, ebenso wie das *Calcium-*, *Magnesium-* und *Kupfersalz*, mit den Salzen der früher beschriebenen isomeren Säure die Eigenthümlichkeit, in Wasser mehr oder weniger unlöslich, in Weingeist dagegen ziemlich leicht löslich zu sein. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wandelte die Säure sich wieder rückwärts in das Lacton um. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydrat lieferte sie unter Abspaltung von Kohlensäure das von E. und O. Fischer[1]) entdeckte *Diphenyl-p-tolylmethan*, $C_{20}H_{18}=C_6H_4[CH(C_6H_5)_{2[1]}, CH_{3[4]}]$, vom Schmelzpunkt 71°, womit für die nicht oxydirte Methylgruppe die Parastellung zum Diphenylmethanrest bewiesen ist. Durch Schwefelsäure wurde die Methyltriphenylmethancarbonsäure, analog der entsprechenden Säure aus dem p-Xylyldiphenylmethan, zu einem *Methyl(meso)phenylanthranol*[2]), $(CH_3)C_6H_3=[-C(C_6H_5)-C_6H_4-C(OH)-]$, condensirt, welches, den analytischen

[1]) JB. f. 1878, 479. — [2]) In Gemäfsheit der von Bernthsen (vgl. JB. f. 1885, 936) vorgeschlagenen Nomenclatur.

Zahlen nach in allerdings nicht ganz reinem Zustande, aus Alkohol in gelben Krystallblättchen erhalten wurde und sich bei 150 bis 170° unter gleichzeitiger Bräunung verflüssigte. Chromsäure in Eisessig oxydirte dasselbe zu *Methyl(meso)phenyloxanthranol*, $(CH_3)C_6H_3=[-C(OH, C_6H_5)-C_6H_4-CO-]$ [1]), welches in farblosen, bei 213° schmelzenden, in Alkalien ganz unlöslichen Prismen krystallisirte und durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung wieder zu dem Anthranol reducirt wurde. Dieses letztere wurde durch Destillation mit Zinkstaub weiter zu einem Kohlenwasserstoff reducirt, der voraussichtlich *Methyl(meso)phenylanthracen* war, jedoch nicht näher untersucht werden konnte. — Das in Soda lösliche Oxydationsproduct des Diphenyl-m-xylylmethans bestand aus einem Säuregemenge, aus welchem durch fractionirte Krystallisation eine bei 228° schmelzende *Diphenylphtalidmonocarbonsäure* (*Triphenylcarbinolanhydrodicarbonsäure*), $(C_6H_5)_2=C=[-C_6H_3(COOH)-CO-O-]$, abgeschieden werden konnte, und welches, da eine weitere Zerlegung unthunlich war, mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung vollends in diese, das Endproduct der Oxydation repräsentirende Säure übergeführt wurde [2]). Die Diphenylphtalidcarbonsäure war in Wasser unlöslich, aus Alkohol krystallisirte sie in leicht verwitternden Tafeln, $C_{21}H_{14}O_4 . C_2H_6O$. Ihr *Calciumsalz*, $(C_{21}H_{13}O_4)_2Ca . 3H_2O$, und ihr *Silbersalz*, $C_{21}H_{13}O_4Ag$, bildeten Nadeln, das *Baryumsalz* krystallisirte schwierig; diese Salze sind wieder dadurch ausgezeichnet, dafs sie sich in Wasser schwer, in 70procentigem Alkohol leichter auflösen. Schmelzendes Kali spaltete die Säure in *Benzophenon* und *Isophtalsäure*, resp. Benzoësäure. Beim Kochen ihrer alkalischen Lösung mit Zinkstaub wurde sie reducirt; Salzsäure fällte alsdann eine *Triphenylmethandicarbonsäure*, $C_6H_3[COOH_{[1]}, COOH_{[3]}, CH(C_6H_5)_{2[4]}]$, welche aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 278° krystallisirte, und deren Salze gröfstentheils sowohl

---

[1]) Ueber die Constitution der Oxanthranole vgl. übrigens Liebermann, JB. f. 1885, 1654. — [2]) In den diese letztere liefernden Säuren des Gemenges mufste offenbar entweder der Diphenylmethanrest noch nicht hydroxylirt oder das zu diesem in Orthostellung befindliche Methyl noch nicht in Carboxyl verwandelt sein.



in Wasser als auch in Alkohol schwer löslich waren. Das *Calciumsalz*, $C_{21}H_{14}O_4Ca \cdot 2H_2O$, bildete mikroskopische Nädelchen, das wasserfreie *Baryumsalz* ebensolche Blättchen, das *Silbersalz* fiel käsig aus. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung wurde die Säure wieder rückwärts in die Lactonsäure übergeführt. Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Baryumhydrat lieferte sie *Triphenylmethan.* Mit Schwefelsäure endlich gab sie nicht weiter untersuchte Condensationsproducte. Die nebenstehende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der dargestellten Verbindungen.

Bei der Condensation von o-Xylol und Benzhydrol mittelst Phosphorsäureanhydrid erhielt Hemilian gleichfalls ein einheitliches *Diphenyl-*

o-xylylmethan, $C_{21}H_{20}$, welchem die Structur $C_6H_3[CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH(C_6H_5)_{2[4]}]$ zukommt. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirte aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 68,5°; er destillirte bei einer über 360° gelegenen Temperatur. Die Oxydation wurde wieder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bewerkstelligt und das Product mit Sodalösung behandelt, welche nur einen Theil desselben aufnahm. Da indessen sowohl das Ungelöste wie auch das Gelöste unkrystallisirbar und jedenfalls keine einheitlichen Verbindungen waren, so wurde jenes mit derselben Oxydationsmischung, dieses mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, wodurch schliefslich neben etwas *Benzophenon* — das sich übrigens in geringen Mengen auch bei der Oxydation von Triphenylmethan und dessen anderen Homologen bildet — eine einzige Säure resultirte, die *Triphenylcarbinoldicarbonsäure*, $(C_6H_5)_2=C(OH)-C_6H_3(COOH)_2$. Diese Säure war auch in freier Form beständig und gab kein Phtalidderivat, wodurch bewiesen ist, dafs in dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff der Diphenylmethanrest zu den Methylgruppen nicht benachbart liegt. Sonach gehören alle drei Diphenylxylylmethane zu den 1-, 2-, 4-Benzolderivaten [1]): ein neues Argument für die von Körner [2]) und Wroblewsky [3]) aufgestellte Regel, der zufolge eine besondere Tendenz zur Bildung dieser sogenannten unsymmetrischen Lagerungsform besteht. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure schied sich aus heifser, wässeriger Lösung zunächst als milchige Trübung aus, wandelte sich dann aber bald in ein Aggregat feiner Nadeln um. Das *Baryumsalz*, $C_{21}H_{14}O_5Ba$, und das *Calciumsalz*, $C_{21}H_{14}O_5Ca$, krystallisirten wasserhaltig; das *Silbersalz* war amorph. Erhitzt schmolz die Säure bei 178 bis 180° und ging dabei unter Aufschäumen in das *Anhydrid*, $C_{21}H_{14}O_4$, über. Letzteres löste sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Benzol; es bildete eine amorphe, pellucide Masse, welche sich in höherer Temperatur zersetzte. Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure konnte nicht reducirt werden. Mit einem Ueberschufs von Baryumhydrat

---

1) Sie könnten mithin als *diphenylirte Pseudocumole* betrachtet werden. — 2) Vgl. Dessen im JB. f. 1875, 299 f. behandelte Arbeit. — 3) JB. f. 1874, 362.

destillirt, gab sie *Triphenylcarbinol* vom Schmelzpunkt 158°. — Weder aus m- noch aus o-Xylyldiphenylmethan gelang es Hemilian, individualisirte Brom-, Nitro- oder Sulfoderivate zu gewinnen; die Nitroverbindungen bildeten amorphe, weiſse Flocken und lieferten bei successiver Hydroxylirung und Amidirung rothe Farbstoffe der Fuchsinreihe.

E. Prost[1]) berichtete über die *aromatischen Kohlenwasserstoffe*, welche aus *Benzylchlorid* durch Einwirkung von Zinkstaub sich bilden. Er erhitzte 600 g des ersteren mit 222 g des letzteren, wobei die Reaction bereits unterhalb der Siedetemperatur (176°) des Chlorids eintrat. Nach ihrer Beendigung wurde das zähe Product der fractionirten Destillation unterworfen. Die unter 300° siedenden Antheile wurden durch Ueberführung in Baryumsulfonate weiter charakterisirt. Sie enthielten auſser etwas unzersetztem Ausgangsmaterial *Toluol* und einen als *Phenyltolylmethan* oder *Benzyltoluol*, $C_{14}H_{14} = C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$, angesprochenen Kohlenwasserstoff; vgl. Zincke[2]). Das bei höherer Temperatur Destillirende bestand aus einem festen Antheil, der sich wie *Anthracen* verhielt, und einem flüssigen, welcher zu der Formel $C_{21}H_{20}$ stimmende Zahlen gab und daher wohl aus den von Weber und Zincke[3]) auf ähnlichem Wege erhaltenen *Dibenzyltoluolen* zusammengesetzt war.

P. Adam[4]) erhielt aus *Diphenyl* und *Methylenchlorid* bei Gegenwart von Chloraluminium das *Fluoren*[5]) oder *Diphenylenmethan*, $C_{13}H_{10} = [-C_6H_4-C_6H_4-]=CH_2$, und einen zweiten Kohlenwasserstoff, welchen Er als *Diphenyldiphenylmethan*, $C_{25}H_{20} = (C_6H_5-C_6H_4)_2CH_2$, ansieht. Die Ausführung der Reaction geschah in der Weise, daſs 15 Thle. Diphenyl, gemischt mit 1 Thl. des Friedel-Crafts'schen Condensationsmittels, geschmolzen und der langsamen Einwirkung von 1 Thl. Methylenchlorid ausgesetzt wurden, wobei die entbundene Wärme zunächst genügte, um die Masse flüssig zu erhalten. Schlieſslich wurde noch auf dem Wasserbade so lange erwärmt, als sich Chlorwasserstoff ent-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 247. — [2]) JB. f. 1871, 437. — [3]) JB. f. 1874, 84 f. — [4]) Compt. rend. 103, 207. — [5]) JB. f. 1874, 414.

wickelte, das Product in Wasser gegossen und fractionirt. Bei 300 bis 305° ging das *Fluoren* über. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 113° und wurde des Weiteren durch Ueberführung in das *Dibrom-* und das *Tribromderivat* identificirt, von welchen, in guter Uebereinstimmung mit den Angaben Barbier's[1]), ersteres bei 166°, letzteres bei 161° schmolz. Um 310 bis 320° destillirte das andere, für *Diphenyldiphenylmethan* gehaltene Product, dessen Schmelzpunkt, 161°, von demjenigen des von Weiler[2]) aus Diphenyl und Methylal dargestellten Kohlenwasserstoffs nur um 1° differirte. — Aus *Methylchlorid* und Diphenyl erhielt Adam durch die Aluminiumchlorid-Reaction flüssige und feste Kohlenwasserstoffe, deren Trennung Ihm noch nicht gelang.

H. E. Armstrong[3]) gab eine summarische Uebersicht der Untersuchungen, welche Er, in Fortsetzung Seiner früheren Arbeiten[4]), über die bei der Bildung von *Naphtalinderivaten* zu beobachtenden *Substitutionsregelmäfsigkeiten* gemeinschaftlich mit F. W. Streatfeild, S. Williamson und W. P. Wynne ausgeführt hatte. Es wird genügen, auf die bezüglichen, ausführlicheren Einzelpublicationen zu verweisen, welche in einem anderen Capitel[5]) dieses Jahresberichtes behandelt sind.

E. Bamberger und M. Philip[6]) untersuchten die Oxydationsproducte des *Pyrens*, $C_{16}H_{10}$. Bezüglich des *Pyrenchinons*, $C_{16}H_8O_2$[7]), wurde zunächst festgestellt, dafs dasselbe kein o- resp. α-Diketon sein könne, da es weder ein Chinoxalinderivat[8]) noch die von Bamberger[9]) aufgefundene Farbreaction gab. In dem zuerst von Hintz[10]) bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mittelst Chromsäure neben dem Pyrenchinon beobachteten, in Soda löslichen Körper $C_{15}H_6O_4$, welchen dann auch Gold-

---

1) JB. f. 1874, 415; f. 1876, 417. — 2) JB. f. 1874, 449. Die Siedetemperatur wird dort allerdings höher angegeben. — 3) Chem. News 54, 326 (Vortrag auf der Versammlung der British Association for the Advancement of Science zu Birmingham 1886). — 4) Vgl. JB. f. 1882, 429. — 5) Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — 6) Ber. 1886, 1427. Als Mitarbeiter Bamberger's fungirte anfangs J. Kranzfeld. — 7) Vgl. JB. f. 1883, 1013. — 8) Vgl. Körner, JB. f. 1884, 688; Hinsberg, daselbst 1383; auch JB. f. 1885, 1955. — 9) Daselbst 1958. — 10) Inauguraldissertation, Strafsburg 1878; vgl. JB. f. 1877, 390.

schmiedt[1]) in Händen hatte, wurde das *Anhydrid* einer neuen zweibasischen Säure, der *Pyrensäure*, $C_{15}H_8O_5$, erkannt. Dasselbe entsteht nämlich aus letzterer äufserst leicht, nicht nur beim Erhitzen auf 120°, sondern auch schon beim Umkrystallisiren aus Eisessig, wobei es in kurzen, glasglänzenden, gelben Prismen erhalten wird. Die Pyrensäure bildet, aus ihren Salzen gefällt, goldgelb flimmernde Blättchen; ihre Dibasicität wurde durch Analysen des *Baryum-* und des *Silbersalzes* festgestellt. Ebenso leicht wie das Anhydrid, lieferte sie auch ein *Imid*, $C_{15}H_7O_3N = C_{13}H_6O(CO)_2NH$, welches sich aus der Lösung der Säure in Ammoniak nach kurzer Zeit schon in der Kälte, sofort aber beim Erwärmen, in messinggelben Flittern abschied. Die Pyrensäure mufste demnach als eine o-Dicarbonsäure angesprochen werden[2]). Das in ihrem Molekül enthaltene fünfte Sauerstoffatom erwies sich ferner als das eines Carbonyls, da durch Wechselwirkung der neutralen Alkalisalzlösung mit chlorwasserstoffsaurem *Phenylhydrazin* und *Hydroxylamin* schön krystallisirte, farbige *Niederschläge* erfolgten. Um über die Stellung der Carbonylgruppe einen näheren Aufschlufs zu erlangen, wandten Bamberger und Philip die von Homolka[3]) als für α-Ketonsäuren charakteristisch angegebenen Reactionen auf die Pyrensäure an; die nur schwach auftretende Kohlensäureentwickelung sprach indessen nicht dafür, dafs das Carbonyl mit einer der Carboxylgruppen unmittelbar verbunden sei.

Dieselben[4]) fanden dann bei der näheren Untersuchung der aus *Pyrensäure*, $C_{13}H_6O(COOH)_2$, mit Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung (s. oben), dafs deren Zusammensetzung ebenfalls mit der Annahme einer α-Stellung für das Carbonyl unvereinbar sei. In letzterem Falle hätte nämlich den Forschungsergebnissen von Roser[5]) und Liebermann[6]) zufolge eine

---

[1]) JB. f. 1883, 1013. — [2]) In Verfolg Ihrer interessanten Untersuchungen haben die Autoren mittlerweile Ihre Auffassung der Pyrensäure dahin modificirt, dafs dieselbe ein sogenanntes „*Peri-*" (d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$-) Derivat des Naphtalins sei. — [3]) JB. f. 1885, 1822. — [4]) Ber. 1886, 1995. — [5]) JB. 1885, 1448. — [6]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe. Bamberger citirt übrigens nicht die richtige Abhandlung von Liebermann.

weitere Condensation mit dem zweiten (o-) Carboxyl stattfinden müssen. Die *Pyrenphenylhydrazinsäure* besafs aber die der Formel $C_{12}H_6[C{=}N_2HC_6H_5,(COOH)_2].2H_2O$ entsprechende Constitution, und ihr *Baryumsalz* war $C_{12}H_6[C{=}N_2HC_6H_5,(COO)_2Ba]$. Bei der Destillation mit Calciumhydroxyd gab die Pyrensäure ferner einen Körper $C_{13}H_8O$, welcher sich nicht wie ein Aldehyd, wohl aber wie ein Keton verhielt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildete dieses *Pyrenketon* atlasglänzende, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 142°. Es lieferte ein *Phenylhydrazid*, eine schön krystallisirte *Natriumdisulfitverbindung* und ein farbloses Reductionsproduct, welches zweifelsohne den correspondirenden, secundären *Alkohol*, $C_{13}H_{10}O$, vorstellte [1]). — Durch Kaliumpermanganat in kalter, ziemlich verdünnter Lösung wurde die Pyrensäure weiter zu einer in farblosen, glitzernden Nädelchen sich abscheidenden *Naphtalintetracarbonsäure*, $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(COOH)_4$, oxydirt. Die vierbasische Natur dieser Säure ergab sich aus der Zusammensetzung des *Silber-* und des *Baryumsalzes*: $C_{14}H_4O_8Ag_4$ und $C_{14}H_4O_8Ba_2$. Beim Erhitzen mit Kalk destillirte Naphtalin über. Die Säure ist übrigens jedenfalls auch in dem mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsproducte des Pyrens vorhanden, da der in Soda lösliche Antheil desselben gleichfalls Naphtalin abspaltete.

Dieselben [2]) berichteten in einer dritten Mittheilung über die Oxydationsproducte des *Pyrens* zunächst Weiteres über diese *Naphtalintetracarbonsäure*. Das Verhalten derselben führte Sie zu dem Schlusse, dafs nicht nur die beiden schon in der Pyrensäure enthaltenen, sondern auch die beiden neu entstandenen Carboxylgruppen in der Orthostellung zu einander befindlich seien [3]). Ausnehmend leicht bildeten sich nämlich das *Dianhydrid* und das *Diimid*: ersteres, $C_{10}H_4[(CO)_2O]_2$, bei langsamem Erhitzen der Säure auf 150 bis 170°, beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,43 auf 150° oder beim Umkrystallisiren aus Eisessig, aus welchem es in weifsen, glänzenden,

---

[1]) Einige dieser Angaben finden sich erst in der dritten Mittheilung über das Pyren. — [2]) Ber. 1886, 3036. — [3]) Vgl. die Bemerkung bezüglich der Pyrensäure auf voriger Seite.

erst über 300° sublimirenden Nadeln krystallisirte; letzteres, $C_{10}H_4[(CO)_2NH]_2$, beim Auflösen des Dianhydrids in Ammoniak, woraus es sich dann in Gestalt flimmernder Blättchen abschied, welche sich unter dem Mikroskop aus Nädelchen und Prismen zusammengesetzt zeigten und, über 270° erhitzt, ein Sublimat gelblicher, glänzender Nadeln lieferten. Das *Diimid* gab eine *Natriumverbindung* in citronengelben Nädelchen, aus welcher es indessen durch Einwirkung der Kohlensäure, ja schon des Wassers, leicht regenerirt wurde. Bei rascherem Erhitzen auf 200 bis 250° entstand aus der Naphtalintetracarbonsäure neben dem Dianhydrid durch Abspaltung von Kohlensäure auch ein carboxylärmeres Product, aus welchem jedoch wegen Mangels an Material eine bestimmte Säure noch nicht isolirt werden konnte. Es wurde ferner versucht, durch weitere Oxydation zu einer Carbonsäure des Benzols zu gelangen, indessen konnte eine solche und damit ein weiterer Einblick in die Constitution der Naphtalintetracarbonsäure nicht erhalten werden. Aufser dieser letzteren entstand übrigens bei der Oxydation der Pyrensäure ein in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 191° krystallisirendes *Nebenproduct*, welches dem α-Oxynaphtochinon sehr ähnelte, ohne doch damit identisch zu sein. — Aus dem Pyrenketon[1]) erhielten Bamberger und Philip durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium, wie das der Analogie nach vorauszusehen war, eine Dicarbonsäure des Naphtalins, $C_{10}H_6(COOH)_2$, welche sich durch den bei 265° liegenden Schmelzpunkt (ihres *Anhydrids*), das charakteristische *Imid*, sowie die Zusammensetzung des *Baryumsalzes*, $C_{10}H_6(COO)_2Ba . H_2O$, als die von Behr und van Dorp[2]) aus Acenaphten gewonnene *Naphtalsäure* erwies. Die Constitution dieser Säure ist noch aufzuklären.

---

[1]) Siehe das vorhergehende Referat. — [2]) JB. f. 1873, 630. Vgl. auch Terrisse, JB. f. 1885, 1287.

Halogenverbindungen der Fettreihe.

J. Remsen und H. W. Hillyer[1]) untersuchten die relative Beständigkeit von *Alkylbromiden*, und zwar *Aethylbromid*, *Normal-* und *Isopropylbromid*, *(Iso-?) Butylbromid* und gewöhnlichem, bei 119° siedendem *Amylbromid*, indem Sie denjenigen Bruchtheil des Halogens, welcher bei einer Reihe von Reactionen aus äquivalenten Mengen der in Alkohol gelösten Bromide unter gleichen Bedingungen abgespalten wurde, mittelst Silbernitrats titrimetrisch bestimmten. Das Verhalten der Alkylbromide gegenüber nascirendem Wasserstoff war ein verschiedenes, je nachdem derselbe in saurer Lösung — bei einer Versuchsreihe aus Schwefelsäure durch reines Zink, bei einer anderen aus Essigsäure durch mit Kobalt überzogenes Zink entwickelt — oder in alkalischer Lösung — in diesem Falle mittelst derselben Metallcombination und alkoholischen Natrons bereitet — einwirkte. In der sauren Lösung zeigte sich die Stabilität der primären Bromide mit steigendem Molekulargewicht abnehmend, die des secundären Propylbromids aber als die geringste von Allen. In der alkalischen Lösung sank die Beständigkeit zunächst ebenfalls ein wenig von der Aethyl- zu der normalen Propylverbindung, stieg dann jedoch beim Butylbromid stark an, um beim Amylderivat wieder abzunehmen; beim Isopropylbromid war sie unter diesen Umständen viel gröſser als bei dem Isomeren normaler Structur, etwa von gleich hohem Grade wie beim Butylbromid. In der zuletzt angeführten Versuchsreihe handelte es sich aber nicht mehr um eine einfache Reaction, weil zu der zersetzenden Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs diejenige des alkoholischen Natrons sich addirte. Diese letztere wurde daher ihren quantitativen Beziehungen nach gesondert festgestellt. Dabei zeigte sich die Beständigkeit der primären Bromide vom Aethyl zum Butyl anwachsend, beim Amyl wieder etwas geringer; das Isopropylbromid war auch hier stabiler als das Normalpropylbromid[2]). Ebenso war das Verhältniſs der

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 251. — [2]) Die vorliegende Abhandlung würde durch Anwendung graphischer Darstellung zweifelsohne an Uebersichtlichkeit der Resultate sehr gewonnen haben. (*C. L.*)

beiden Propylverbindungen gegenüber dem Ammoniak, während gegen Silbernitrat und -acetat das primäre Bromid viel resistenter war als das secundäre. — Arbeiten ähnlichen Inhalts liegen von Jackson[1]) und Wislicenus[2]) vor.

R. Meyer[3]) fand, dafs *Isopropyljodid* und *Brom* sich ziemlich glatt in *Isopropylbromid* und freies *Jod* umsetzen, wenn die Reaction durch Abkühlung gemäfsigt und das $1^1/_2$fache der theoretisch erforderlichen Menge Brom genommen wird. Er erhielt derart 78,8 resp. 71,9 Proc. der berechneten Ausbeute an zwischen 58 und 63°, resp. 58 und 60° überdestillirendem Isopropylbromid[4]). Aehnlich wie das höhere Homologe verhielten sich auch *Aethyl-* und *Methyljodid* gegen Brom. Dafs freies *Chlor* aus dem *Isopropyljodid* das Jod verdrängt, ist bereits durch Linnemann[5]) und Berthelot[6]) bekannt, bei deren Versuchen das erstere im Ueberschufs angewandt, indessen gleichzeitig Wasserstoff substituirend einwirkte. Um daher auf analogem Wege auch *Isopropylchlorid* zu gewinnen, brachte Meyer auf 1 Mol. des Jodids nur 1 Atom Chlor in Reaction, welches Er zu dem Zweck aus Salzsäure durch eine abgewogene Quantität Kaliumdichromats entwickelte. Aber auch so bildete sich ein Gemisch verschieden hoch chlorirter Körper, in dessen niedrigst siedender Fraction die Gegenwart der gesuchten Verbindung allerdings wahrscheinlich war. — *Isopropylbromid* wurde durch *Chlor* in der Kälte gar nicht angegriffen[7]), eine Erscheinung, welche nicht nur gegenüber den vorstehend mitgetheilten Reactionen auffallend, sondern auch gerade ihres negativen Charakters wegen in theoretischer Beziehung sehr interessant ist; auf den Berthelot'schen Principien[8]) fufsend, hätte man nämlich aus thermochemischen Bestimmungen von Thomsen[9]) auf eine stattfindende Umsetzung schliefsen dürfen. Für die Verdrängung von Brom in organischen Verbindungen durch

---

1) JB. f. 1879, 390; f. 1880, 482; f. 1881, 396. — 2) JB. f. 1882, 370. — 3) J. pr. Chem. [2] 34, 104. — 4) Diese Umsetzung ist bereits von Linnemann beobachtet; vgl. JB. f. 1865, 489. — 5) Siehe die vorstehende Note. — 6) JB. f. 1870, 476. — 7) Vgl. auch Willgerodt, diesen JB.: S. 635. — 8) Vgl. JB. f. 1880, 83. — 9) Vgl. JB. f. 1885, 181.

freies Chlor ist überhaupt nur ein von Bourgoin [1]) beobachteter Fall als Beispiel anzuführen [2]).

Nach G. André [3]) wird *Methylenchlorür* durch Wasser bei längerem Erhitzen auf 180° unter Bildung von Chlorwasserstoff, Methylchlorid, Ameisensäure und Kohlenoxyd zersetzt, welches letztere indessen erst durch weitere Spaltung aus der Ameisensäure hervorgeht. Gleichzeitig tritt auch etwas bräunliche Färbung auf. Die Menge der entstandenen Salzsäure entsprach der Zersetzungsgleichung: $2CH_2Cl_2 + 2H_2O = 3HCl + CH_2O_2 + CH_3Cl$ [4]). Bei 200° bewirkte das Wasser eine fernere partielle Zerlegung des Methylchlorids in Salzsäure und Methylalkohol [5]). — Durch wässeriges Ammoniak wurde das Methylenchlorid schon bei 140° angegriffen; doch verlief die Umsetzung auch hier zunächst nach der obigen Gleichung; aus dem Methylchlorid wurde aber weiterhin Methylamin gebildet.

Derselbe [6]) fand, dafs bei sechsstündigem Erhitzen von *Chloroform* mit wässerigem Ammoniak auf 200 bis 225° Ameisensäure und Kohlenoxyd zu gleichen Molekülen (resp. Ameisensäure und Salzsäure im Verhältnifs von 1:6 Mol.) gebildet wurden, die Zersetzung also durch die Gleichung $2CHCl_3 + 3H_2O(+7NH_3) = CH_2O_2(.NH_3) + CO + 6HCl(.6NH_3)$ ausgedrückt werden könne. Bei einer Temperatur von nur 180° blieb ein Theil des Chloroforms unangegriffen. Cyanammonium wurde aus demselben durch wässeriges Ammoniak, wie dies schon Heintz [7]) gefunden hatte, nicht erzeugt. Auch durch längeres Erhitzen mit dem 10fachen Volumen Wasser auf 225° wurde das Chloroform in Salzsäure, Ameisensäure und aus dieser abgespaltenes Kohlenoxyd zersetzt, wobei aber die relative Menge des letzteren auf

---

[1]) JB. f. 1874, 320. — [2]) Meyer weist bei dieser Gelegenheit noch auf bezügliche Arbeiten von Lescoeur (JB. f. 1878, 412), Lössner (JB. f. 1876, 304) und Henry (JB. f. 1884, 570) hin. — [3]) Compt. rend. 102, 1474. — [4]) Eine nähere Interpretation dieser Gleichung gab André nicht. Scheinbar verhält es sich nach derselben so, als ob das Methylenchlorür sich zunächst in Chloroform (siehe das folgende Referat) und Methylchlorid gespalten habe. Indessen sollte man die primäre Bildung von Formaldehyd erwarten. *(C. L.)* — [5]) Vgl. Niederist, JB. f. 1877, 397. — [6]) Compt. rend. 102, 553. — [7]) JB. f. 1856, 558.

Kosten der Ameisensäure bedeutend vergröfsert war. — Besondere, im Anschlufs hieran, sowie an bezügliche Untersuchungen von Berthelot[1]) und Riban[2]) ausgeführte Versuche zeigten dem entsprechend, dafs die Zerlegung der *Ameisensäure* in wässeriger Lösung bei 225° durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werde. Bei Abwesenheit dieser letzteren bildeten sich übrigens neben dem Kohlenoxyd auch Spuren von Kohlensäure. Die Zersetzung des Ammoniumformiats schien andererseits durch die Gegenwart überschüssigen Ammoniaks verlangsamt zu werden[3]).

W. Ramsay und S. Young[4]) machten die Zersetzung des *Chloroforms* durch Hitze zum Gegenstand erneuter Untersuchung. Sie fanden, dafs beim Durchleiten des Dampfes durch ein auf dunkle Rothgluth gebrachtes und mit Asbest gefülltes Rohr aufser dem von Basset[5]) erhaltenen *Hexachlorbenzol*, welches schwer flüchtige Nadeln bildet, auch das leichter flüchtige, in Platten krystallisirende *Hexachloräthan* entstand, sowie eine geringe Menge des flüssigen *Tetrachloräthylens*. Wahrscheinlich hatte Basset eine höhere Temperatur angewandt.

A. Colson und H. Gautier[6]) wandten Ihre, bis dahin vorwiegend an aromatischen Kohlenwasserstoffen erprobte Chlorirungsmethode[7]) auch auf das *Aethylenchlorür* an. Sie erhitzten letzteres mit einer für die Einführung von zwei weiteren Chloratomen berechneten Menge Fünffachchlorphosphors zehn Stunden lang auf 190°. Nach Entfernung des gebildeten Phosphortrichlorids wurde das Reactionsproduct durch Fractionirung in einen von 121 bis 133° und einen anderen von 133 bis 146° überdestillirenden Antheil geschieden. Der erstere bestand im Wesentlichen aus *Trichloräthan*, $CH_2Cl-CHCl_2$, mit dessen theoretischem Chlorgehalt von 80,6 Proc. der gefundene, 79,9 Proc., genügend übereinstimmte. Die zweite, reichlichere Fraction war hauptsächlich

---

[1]) Vgl. JB. f. 1856, 483. — [2]) JB. f. 1881, 665. — [3]) Diese Beobachtung wurde in der vorstehend besprochenen Abhandlung mitgetheilt. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 5, 232. — [5]) JB. f. 1867, 608. — [6]) Compt. rend. 102, 1076. Zweiter Theil einer Abhandlung über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid; vgl. im Uebrigen Halogenverbindungen der aromatischen Reihe. — [7]) Vgl. JB. f. 1885, 582.

aus Tetrachloräthan zusammengesetzt, für welches sich 88,0 Proc. Chlor berechnen, während die Analyse 86,01 Proc. ergab. Aus der Siedetemperatur, welche durch die vorhandene Beimengung von niedrigerer Chlorirungsstufe offenbar herabgedrückt ist, schliefsen die Autoren, dafs hier das *symmetrische Tetrachloräthan*, $CHCl_2-CHCl_2$, vorliege[1]), da der Siedepunkt des unsymmetrischen, wie auch derjenige des Trichloräthans nahe bei 123° liege[2]). Das Tetrachloräthan wurde durch Wasser bei 100° nicht, wohl aber bei 175° angegriffen.

Die Arbeit von A. Sabanejew[3]) über das *Monobromacetylen* und dessen Polymerisation zu symmetrischem *Tribrombenzol* ist bereits mitgetheilt[4]).

Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

Bezüglich einer Notiz von J. Meunier[5]) über das *zweite (β-) Benzolhexachlorid* ist, soweit das darin mitgetheilte Thatsachenmaterial in Betracht kommt, auf die frühere Besprechung[6]) zu verweisen. Nachgetragen sei jedoch aus der vorliegenden Veröffentlichung, in welcher Meunier sich des Weiteren gegen Schüpphaus[7]) wendet, dafs die Spaltung der in Rede stehenden Verbindung in Salzsäure und Trichlorbenzol gegen eine von letzterem Chemiker geäufserte Ansicht spricht, wonach dieselbe möglicherweise als *Diphenyldodekachlorid*[8]) aufzufassen sei.

---

[1]) Dasselbe siedet nach Berthelot und Jungfleisch (JB. f. 1869, 385), sowie Paternò und Pisati (JB. f. 1871, 508) bei 147°. — [2]) Nach den Angaben von Kanonnikow (Dissertation, Kasan 1880, citirt nach Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., 1. Bd., S. 173 und 174; vgl. auch JB. f. 1881, 313) und Städel (JB. f. 1882, 46) siedet das *unsymmetrische Tetrachloräthan* indessen höher, bei 129,5 bis 130,5° — nach älteren Angaben sogar bei 135 bis 138,6°; das *Trichloräthan*, $CH_2Cl-CHCl_2$, nach Pierre (JB. f. 1851, 49), Kanonnikow (siehe oben), Städel (siehe oben) und R. Schiff (vgl. Dessen im JB. f. 1883, 63 besprochene Abhandlung) umgekehrt niedriger, bei 113,5 bis 115°. Vgl. auch Sabanejew, JB. f. 1883, 129. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — [4]) JB. f. 1885, 722. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 45, 290. — [6]) JB. f. 1885, 730. — [7]) Vgl. JB. f. 1884, 575. — [8]) Unter dieser Bezeichnung ist die Verbindung von Söffing (daselbst 463) krystallographisch beschrieben worden.

F. Fittica[1]) berichtete, in Fortsetzung Seiner, die Isomerie der Benzolderivate betreffenden Arbeiten[2]), über ein *zweites Monobrombenzol*, welches Er in folgender Weise erhielt. Zu einem abgekühlten Gemisch von 80 g Benzol und 50 g Alkohol, welchem 13 g amorpher Phosphor zugesetzt waren, wurden mittelst eines trichterförmig erweiterten Haarröhrchens 160 g Brom fliefsen gelassen und das Product zuerst in eine Lösung von kohlensaurem Natrium, sodann in Wasser gegossen, das hierin untersinkende Oel getrocknet und filtrirt. Bei der Destillation desselben ging, ohne dafs vorher Bromäthyl aufgetreten wäre, wesentlich ein zwischen 66 und 70° (68°) siedendes Oel über, welches eine Molekülverbindung: *Monobrombenzol-Benzol*, der Zusammensetzung $(C_6H_5Br)_2 . C_6H_6$, darstellte. Diese complexe Verbindung spaltete sich bei weiterem Rectificiren in das neue *Monobrombenzol* und die einfachere, beständigere *Molekülverbindung* $C_6H_5Br . C_6H_6$. Letztere siedete bei 74 bis 76°, das allerdings noch nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhaltene Monobrombenzol nach wiederholter Fractionirung bei 62 bis 64°, also ungefähr 90° niedriger als das gewöhnliche Brombenzol. — Gegenüber Hand[3]) hält Fittica ferner an der Existenz Seines *vierten Monobromphenols*[4]) fest. Er betonte einerseits, dafs die Nichtkrystallisirbarkeit Seiner Verbindung nicht etwa durch einen geringen Wassergehalt verursacht sein könne, da dieselbe durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid sorgfältig getrocknet worden sei; andererseits, dafs Hand den neuen Körper überhaupt gar nicht, oder wenigstens nur im Gemisch mit p-Bromphenol, erhalten haben könne, da Derselbe das Brom nicht durch das vorgeschriebene Capillarrohr eingeführt und deshalb eine locale Temperaturerhöhung nicht vermieden habe; der Umstand, dafs, im Gegensatz zu Seinen Beobachtungen, der genannte Chemiker aus dem Reactionsproducte gröfsere Mengen von Bromäthyl habe abdestilliren können, beweise deutlich, dafs diese, in jedem Falle zunächst entstandene Verbindung bei Dessen Versuchen gar nicht weiter reagirt habe, während

---

[1]) Ber. 1886, 2632. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 898. — [3]) Vgl. diesen JB.: Phenole. — [4]) JB. f. 1883, 898; f. 1884, 966; f. 1885, 1234.

gerade durch deren bromirende Einwirkung auf das Phenol die Bildung des neuen Körpers bedingt werde.

F. Blau[1]) stellte Versuche an über die Zersetzung der *Brombenzole* durch Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung. — *Monobrombenzol* wurde mit einer äquivalenten Menge von diesem Reagens 24 Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt und lieferte dabei aufser etwas *Benzol*, sowie einem anderen, hochsiedenden Nebenproduct, in welchem wahrscheinlich *Diphenyläther* (Siedepunkt 252 bis 253°) enthalten war, ungefähr gleich viel *Anisol* und *Phenol*; das Anisol konnte allerdings vom unangegriffenen Brombenzol, welches etwa 40 Proc. der angewandten Substanz ausmachte, wegen des nahen Zusammenfallens der Siedepunkte nicht getrennt werden. Eine völlige Umsetzung des Brombenzols war nicht zu erreichen. — *p-Dibrombenzol* wurde 5 mal 24 Stunden der Einwirkung der Natriummethylatlösung bei 150° ausgesetzt. Aus dem Reactionsproduct liefsen sich gewinnen: einerseits ein bei 210 bis 212° übergehendes Gemisch von 93 Proc. *Monobromanisol* (Siedepunkt 223°) mit 7 Proc. *Hydrochinondimethyläther* (Siedepunkt 205°); andererseits *p-Monobromphenol*, und zwar letzteres in überwiegender Quantität. Nachdem diese Verbindungen mit Wasserdampf abdestillirt waren — erstere aus alkalischer, letztere aus saurer Lösung — blieb eine dickflüssige, schwarzbraune Masse zurück, aus welcher Hydrochinon oder dessen Monomethyläther abzuscheiden, ohne Erfolg versucht wurde. — Endlich wurde noch symmetrisches *Tribrombenzol* mit etwas mehr als 3 Mol. Natriummethylat während zwei bis drei Tagen auf 120 bis 130° erhitzt; die Umsetzung war eine vollständige und ergab als Hauptproduct ein neues *Dibromphenol*, $C_6H_3(OH_{[1]}, Br_{2\,[3,5]})$, vom Schmelzpunkt 75 bis 76,5°, welches durch die Kalischmelze in Phloroglucin überging. Auch eine geringe Menge des entsprechenden *Dibromanisols*, $C_6H_3Br_2(OCH_3)$, wurde in nadelförmigen Prismen erhalten, welche bei 37 bis 38° schmolzen. Daneben resultirende, rhombische Tafeln von einem zwischen 32 und 42° wechselnden Schmelzpunkt schienen durch

[1]) Monatsh. Chem. 7, 621.

Zusammenkrystallisiren dieses Dibromanisols mit *Monobromresorcindimethyläther* oder *Phloroglucintrimethyläther* gebildet zu sein, doch liefs sich ihre Natur nicht definitiv ermitteln. Um eine bessere Ausbeute an diesen Methyläthern zu erzielen, wurde in einem anderen Versuche mit Tribrombenzol der zur Bereitung des Natriummethylats dienende Methylalkohol durch wiederholte Destillation über Natrium vollständig wasserfrei gemacht und ferner die Temperatur auf 150° gesteigert; nach 14 stündiger Einwirkung resultirte aber auch unter diesen Bedingungen als Hauptproduct wieder Dibromphenol; an Stelle der rhombischen Tafeln traten sechsseitige, erst bei 55 bis 59° schmelzende Platten auf, deren Menge jedoch zur Analyse nicht ausreichte.

G. Goldschmiedt[1]) studirte das Verhalten mehrfach *gebromter Benzole* in siedender, absolut ätherischer Lösung gegen Natrium. — Zunächst wurde *p-Dibrombenzol*, welches in derselben Richtung schon von Riese[2]) untersucht war, dieser Reaction unterworfen. Nach etwa drei Tagen schien letztere beendet. Aus dem abgegossenen Aether liefsen sich durch Destillation etwas Benzol, dann *Diphenyl*, *p-Diphenylbenzol*[3]) und ein erst über 285° schmelzender Kohlenwasserstoff gewinnen, während amorphe, bromhaltige Körper als undestillirbarer Rückstand verblieben. Das *Hauptproduct* der Reaction war aber in Aether unlöslich; es wurde mit Benzol aufgenommen und daraus durch Alkohol als amorphes, hellgelbes Pulver gefällt (*Dibromoctophenyl*), welches[4]) der Formel $C_{48}H_{32}Br_2 = C_6H_4Br-(C_6H_4)_6-C_6H_4Br$ entsprach. Man kann diesen Körper daher sich vorstellen als aufgebaut aus acht an einander geketteten Benzolringen, von welchen die beiden endständigen noch je ein Bromatom enthalten. Die Verbindung begann um 220° zu sintern, nahm dann eine dunklere Färbung an und war bei 265° ganz in den flüssigen Zustand übergegangen. Nach 130 stündiger Einwirkung des Natriums auf p-Dibrombenzol resultirte an Stelle dieser *Verbindung* eine noch complicirter

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 40; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 93, 188. — [2]) JB. f. 1869, 388; f. 1870, 559; f. 1872, 360. — [3]) Vgl. Schmidt und Schultz, JB. f. 1880, 457. — [4]) Einen Namen für dasselbe, sowie die gleich zu erwähnenden analogen Verbindungen hat der Autor nicht vorgeschlagen.

zusammengesetzte: $C_{78}H_{52}Br_2 = C_6H_4Br - (C_6H_4)_{11} - C_6H_4Br$, welche in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen der vorigen glich, aber erst von 245 bis 300° sich verflüssigte. — Mit *m-Dibrombenzol* nahm die Reaction einen ganz analogen Verlauf. Der Aether hatte *Diphenyl*, ferner ein schweres, aromatisch riechendes Oel und nicht destillirbare, amorphe, bromhaltige Körper aufgenommen, welche letztere wahrscheinlich den oben beschriebenen ähnlich, doch einfacher constituirt waren; als nicht in Aether, dagegen in Benzol lösliches und daraus durch Alkohol fällbares *Condensationsproduct* resultirte auch hier ein gelbes Pulver, welches, je nachdem das Natrium zwei Tage hindurch oder noch längere Zeit eingewirkt hatte, wieder die Zusammensetzung $C_{48}H_{32}Br_2$ oder $C_{78}H_{52}Br_2$ zeigte und im ersteren Falle zwischen 160 und 220°, im letzteren zwischen 200 und 250° nach und nach sich verflüssigte. — Symmetrisches *Tribrombenzol* in ätherischer Lösung endlich wurde von Natrium gar nicht angegriffen.

E. Werner[1]) stellte *Bromsubstitutionsderivate* einerseits aus *m-Kresol* und *m-Oxybenzoësäure*, andererseits aus *o-* und *p-Kresol*, sowie *o-* und *p-Oxybenzaldehyd* durch Behandeln mit Bromwasser dar und fand, dafs, den bekannten Substitutionsregelmäfsigkeiten der aromatischen Verbindungen entsprechend, die Metaderivate dabei drei, die Ortho- und Paraderivate aber nur zwei Bromatome in den Benzolkern aufnehmen können. — Das *Tribrom-m-kresol*, $C_6H(OH_{[1]}, CH_{3\,[3]}, Br_{3\,[2,4,6]})$, krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 81 bis 82°. Mit überschüssigem Brom gab das m-Kresol *Tribrom-m-kresolbrom*, $C_6HBr_3(CH_3)OBr$, einen gelben Niederschlag, welcher durch Jodkalium unter Jodausscheidung zersetzt wurde[2]). *Tribrom-m-oxybenzoësäure*, $C_6H(OH_{[1]}, COOH_{[3]}, Br_{3\,[2,4,6]})$, schied sich aus der wässerigen Lösung in farblosen, bei 146 bis 147° schmelzenden Nädelchen aus. — *Dibromsalicylaldehyd*[3]), $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[2]}, Br_{2\,[4,6]})$, wurde aus Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten; *Dibrom-p-oxybenzaldehyd*, $C_6H_2(OH_{[1]}, COH_{[4]}, Br_{2\,[2,6]})$, aus Benzin

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 275. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1234. — [3]) Vgl. Heerlein, J. pr. Chem. 32 (1844), 67; Berzelius' JB. 25, 486.

in farblosen Schuppen, welche bei 181° schmolzen. *Dibrom-o-kresol*, $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_{3[2]}, Br_{2[4,6]})$, ergab aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 56 bis 57°; *Dibrom-p-kresol* [1]), $C_6H_2(OH_{[1]}, CH_{3[4]}, Br_{2[2,6]})$, farblose, bei 48 bis 49° schmelzende Nadeln. Bei Anwendung von 3 Mol. Brom wurde aus dem p-Kresol ein als *Dibrom-p-kresolbrom* [2]), $C_6H_2Br_2(CH_3)OBr$, angesprochener Körper erzeugt. Durch einen weiteren Ueberschufs des Halogens entstand *Tribromphenolbrom* [3]), welches auch das Endproduct der Bromirung des p-Oxybenzaldehyds, sowie der beiden Orthoverbindungen darstellte. — Folgende *thermochemische Daten* wurden ferner mitgetheilt:

I. Neutralisationswärme von

Tribrom-m-oxybenzoësäure			
$C_7H_3Br_3O_3$ (in 49 *l*) +	$\frac{Na_2O}{2}$ (in 6 *l*) bei 17°	(Carboxyl)	+ 15,131 cal.
	+ 2tes $\frac{Na_2O}{2}$ „ „	(Phenolgruppe)	+ 12,778 cal.
m-Oxybenzoësäure [4])		(Carboxyl)	+ 12,987 cal.
		(Phenolgruppe)	+ 8,363 „
Phenol [5])			+ 7,660 „

II. Bildungswärme von:

			A.	B.	C.
Monobromphenol [6]) . . .	aus	$C_6H_6O + Br_2$	+26,300 [7])	+12,5	— 1,1
Dibromphenol [6])	„	$C_6H_6O + 2Br_2$	+46,300 [7])	+20,9	— 6,1
Dibrom-o-kresol . . .	„	$C_7H_8O + 2Br_2$	+46,864	+20,8	— 6,7
Dibromsalicylaldehyd .	„	$C_7H_6O_2 + 2Br_2$	+46,899	+21,7	— 5,3
Dibrom-p-oxybenzaldehyd	„	$C_7H_6O_2 + 2Br_2$	+ 46,799	+17,4	— 9,6
Tribromphenol	„	p-$C_6H_5BrO + 2Br_2$	+45,944	+18,8	— 9,1
Tribrom-m-oxybenzoësäure	„	$C_7H_6O_3 + 3Br_2$	+60,805	+19,4	—21,1
Tribrom-m-kresol . . .	„	$C_7H_8O + 3Br_2$	+64,424	+29,0	—11,5
Tribromresorcin [8]) . . .	„	$C_6H_6O_2 + 3Br_2$	+64,504	+26,2	—14,3
Tribromorcin [8])	„	$C_7H_8O_2 + 3Br_2$	+61,888	+24,4	—16,1
Tribromphloroglucin [8]) .	„	$C_6H_6O_3 + 3Br_2$	+61,817	+25,1	—15,4
Tribromphenol [6])	„	$C_6H_6O + 3Br_2$	+68,492	+31,3	— 9,2
Tribromanilin	„	$C_6H_7N + 3Br_2$	+ 74,833	+39,6	— 0,9

[1]) Vgl. Schall und Dralle, JB. f. 1884, 998. — [2]) Vgl. hierzu Baumann und Brieger, JB. f. 1879, 516. — [3]) Im Original als *Bromoxytribromphenol* bezeichnet. — [4]) JB. f. 1885, 172. — [5]) JB. f. 1884, 225. — [6]) Ebendaselbst und JB. f. 1885, 1235. — [7]) Aus den früheren Mittheilungen der Vollständigkeit wegen hier hinzugefügt. — [8]) JB. f. 1885, 209.

Die Zahlen der Columne A. beziehen sich auf die bei der Wechselwirkung der gelösten Ingredienzien direct beobachteten Werthe; diejenigen der Columne B. sind daraus unter der Annahme der Abwesenheit von Wasser, des gasförmigen Zustandes von Brom und Bromwasserstoff berechnet; diejenigen der Columne C. endlich unter Ausschlufs der Bildungswärme des Bromwasserstoffs abgeleitet.

III. Umwandlungswärme beim Uebergang von *Salicylsäure* in *p-Oxybenzoësäure*; hierüber ist bereits berichtet [1]).

C. Willgerodt [2]) beschrieb eine neue Classe aromatischer Halogenverbindungen, die *Jodidchloride*, welche aus den Jodderivaten, bei Abwesenheit von Halogenüberträgern, durch directe Addition von 2 Atomen Chlor entstehen und letzteres an dreiwerthig functionirendes Jod gebunden enthalten. — *Phenyljodidchlorid*, $C_6H_5JCl_2$, schied sich beim Einleiten von Chlorgas in *Jodbenzol* oder dessen Mischung mit der doppelten bis vierfachen Menge Chloroform in gelben Nadeln ab, welche sich nach dem Pressen zwischen Fliefspapier an freier Luft unverändert hielten — bei den Analysen wurde allerdings der Chlorgehalt etwas zu gering gefunden — im Exsiccator aber merkwürdigerweise unter Rückbildung von Jodbenzol sich zersetzten. Auch beim Erwärmen verloren sie das Chlor, langsam schon bei 80, rasch bei 115 bis 120°. In Chloroform, Benzol und Eisessig lösten sie sich namentlich beim Erwärmen leicht auf, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroläther dagegen nur wenig. Beim Erwärmen mit Alkohol trat Umsetzung in Jodbenzol und Aldehyd ein. Aus Jodmetallen schied das Phenyljodidchlorid das Jod sofort ab, ebenso aus Jodmethyl, -äthyl und -amyl; aus Brommetallen wurde das Brom in der Kälte nur langsam, aus Bromäthyl überhaupt nicht ausgetrieben [3]). — *p-Monobromphenyljodidchlorid*, $C_6H_4Br(JCl_2)$, wurde durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von *p-Mono-*

---

[1]) JB. f. 1885, 210. Es wäre wohl richtiger gewesen, wenn Werner die Note am Schlusse Seiner Arbeit um eine wenig angebrachte Phrase gekürzt und dafür lieber einige Literaturnachweise gegeben hätte. (*C. L.*) — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 154. — [3]) Vgl. R. Meyer, S. 626.

bromjodbenzol [1]) in Chloroform erhalten; es bildete gelbe Nadeln oder Prismen, welche sich beim Erwärmen auf 115 bis 120° unter Chlorentwickelung und Schmelzung zersetzten. — *s-Tribromphenyljodidchlorid*, $C_6H_2(JCl_{2[1]}, Br_{3[2,4,6]})$, wurde nach derselben Methode aus *s-Tribrommonojodbenzol* [1]) bereitet. Gegen Alkohol, Jod- und Bromverbindungen zeigten auch diese Körper die oben beschriebenen Reactionen; in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff waren sie leicht, in Petroläther schwieriger löslich. — *p-Mononitrophenyljodidchlorid*, $C_6H_4NO_2JCl_2$, analog dargestellt, krystallisirte in kurzen, gelben Prismen, welche bei 150°, ohne zu schmelzen, ihr Chlor abgaben und in *p-Monojodnitrobenzol* vom Schmelzpunkt 172° übergingen. Es löste sich am besten in Chloroform und Benzol, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen, wie in Petroläther nur wenig. — *α-Monojoddinitrobenzol*, $C_6H_3(J_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[4]})$, nahm kein Chlor auf. — Ebensowenig gelang die Herstellung aromatischer Jodidbromide.

Aus einer umfangreichen Abhandlung von E. Seelig [2]) über die durch directe Chlorirung entstehenden *Chlortoluole* ist der, *α-* und *β-Trichlortoluol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{3[2,4,5]})$ und $C_6H_2(CH_{3[1]}, Cl_{3[2,3,4]})$, betreffende Abschnitt durch frühere Mittheilung [3]) bereits im Wesentlichen bekannt. Nachgetragen finden sich nähere Angaben über die *Natriumsalze* der beiden *β-Trichlortoluolmonosulfosäuren*, wonach das eine in Nadeln oder Blättchen der Zusammensetzung $2C_7H_4Cl_3SO_3Na.9H_2O$, das andere, $C_7H_4Cl_3SO_3Na.H_2O$, in Blättchen krystallisirte. — Die *Monochlortoluole* liefsen sich, ähnlich wie die Trichlortoluole, durch Behandeln mit 2 Thln. concentrirter oder 1 Thl. rauchender Schwefelsäure von einander trennen, welche, die Hauptmenge des *p-Monochlortoluols* unangegriffen lassend, vorwiegend nur das *o-Monochlortoluol* löste. Das *Calciumsalz* der entstandenen *o-Monochlortoluolmonosulfosäure* schied sich als blätterige Krystallisation aus; das ebenfalls Blättchen bildende *Natriumsalz* war nach der Formel $2C_7H_6ClSO_3Na.H_2O$ [4]) zusammengesetzt. Das daraus durch Wasserdampf abzuspaltende o-Monochlortoluol siedete bei 154 bis 156°. — Das

[1]) JB. f. 1885, 727. — [2]) Ann. Chem. 237, 129. — [3]) JB. f. 1885, 734. — [4]) Vgl. Hübner und Majert, JB. f. 1873, 661.

Gemisch der *Dichlortoluole* ging, mit 5 Thln. concentrirter oder 2 Thln. rauchender Schwefelsäure erwärmt, so gut wie vollständig in Lösung über und lieferte dabei eine α- und eine β-Dichlortoluolmonosulfosäure, von welchen allerdings die letztere etwas schwieriger zu entstehen schien[1]); die Trennung dieser Säuren geschah am zweckmäſsigsten in Form der Calciumsalze. Die *α-Dichlortoluolmonosulfosäure* bildete ein schwer lösliches *Calciumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca.H_2O$, in Blättchen; das *Baryumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba.H_2O$, und das *Natriumsalz*, $C_7H_5Cl_2SO_3Na.H_2O$, krystallisirten gleichfalls in Blättern. Die *β-Dichlortoluolmonosulfosäure* gab ein leicht lösliches *Calciumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ca.3H_2O$, in Nadeln; das *Baryumsalz*, $(C_7H_5Cl_2SO_3)_2Ba$, krystallisirte in ähnlicher Form mit $4H_2O$, manchmal auch mit $2H_2O$, das *Natriumsalz*, $2C_7H_5Cl_2SO_3Na.3H_2O$, endlich ebenfalls nadelig. Durch Wasserdampf wurde bei 180° aus der ersten Säure das bei 195 bis 199° siedende *α-Dichlortoluol*, aus der zweiten das bei 194 bis 198° siedende *β-Dichlortoluol* abgespalten. Letzteres erwies sich als das bereits von Lellmann und Klotz[2]) dargestellte Dichlortoluol der Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,4]})$, indem es bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure die von Denselben beschriebene, bei 158° schmelzende Dichlorbenzoësäure gab und sich bei der Chlorirung von o- sowohl als auch p-Chlortoluol bildete. Das α-Dichlortoluol repräsentirte ein bis dahin noch nicht isolirtes Derivat und besaſs die Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,3]})$, da es bei der Chlorirung von o-Chlortoluol entstand und bei der Oxydation eine *Dichlorbenzoësäure* vom Schmelzpunkt 166° lieferte, welche, weil die o-allo-m[3])-Dichlorbenzoësäure nach Lellmann und Klotz[4]) bei 153,5° schmilzt, die andere Orthostellung für das zweite Chloratom aber wegen der Beziehung zu den Trichlortoluolen ausgeschlossen ist — die Di-o-chlorbenzoësäure soll überdies nach Schultz[5]) bei 126,5° schmelzen — die Structur

---

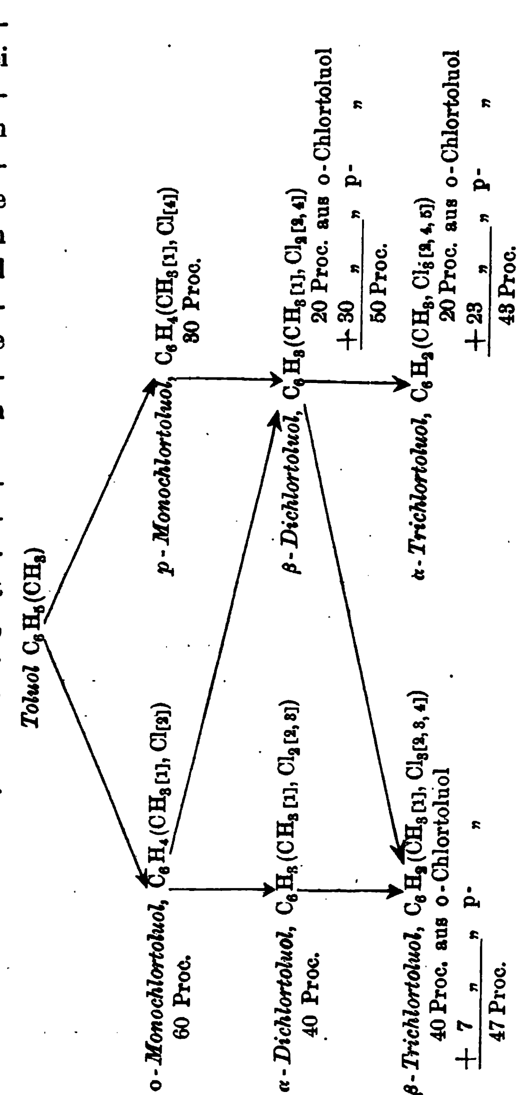
[1]) Da die α-Säure sich vom 1-2-Dichlortoluol ableitet, so scheinen allgemein die Chlortoluole mit „benachbarter“ Stellung der Substituenten leichter Sulfosäuren zu bilden. (*C. L.*) — [2]) JB. f. 1885, 732. — [3]) Nach der von Laubenheimer im JB. f. 1875, 302 vorgeschlagenen Nomenclatur. — [4]) JB. f. 1885, 733. — [5]) JB. f. 1877, 730.

$C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[2,3]})$ besitzen mufs. Durch Nitrirung und darauf folgende Amidirung wurden folgende Derivate der beiden Dichlortoluole dargestellt: *α-Dichlormononitrotoluol*, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt 51°; *α-Dichlortoluidin*, in anscheinend nicht reinem Zustande bei 48 bis 50° schmelzend; *β-Dichlormononitrotoluol* und *β-Dichlortoluidin*, jenes aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 53°, dieses aus demselben in Blättchen vom Schmelzpunkt 87° krystallisirend; *α-Dichlordinitrotoluol*, bei 121 bis 122° schmelzende Nadeln; *α-Dichlortoluylendiamin*, bei 137° schmelzende Nadeln, welche weder ein Chinon noch eine Anhydrobase lieferten und demzufolge nach der Formel $C_6H(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,3]}, NH_{2[4]}, NH_{2[6]})$ constituirt sein mufsten; *β-Dichlordinitrotoluol*, in derben Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°; *β-Dichlortoluylendiamin*, in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 110°; dieses gab beim Kochen mit Eisessig eine *Anhydrobase* in bei 170° schmelzenden, bräunlichen Nädelchen und war demnach $C_6H(CH_{3[1]}, Cl_{2[2,4]}, NH_{2[5]}, NH_{2[6]})$ [1]. — Aus p-Chlortoluol dargestelltes β-Dichlortoluol wurde ferner durch Chlorirung in der Hitze in *β-Dichlorbenzalchlorid* übergeführt; letzteres destillirte zwischen 254 und 264° und lieferte bei der Zersetzung mit schwach rauchender Schwefelsäure den bei 71° schmelzenden und bei 231 bis 235° siedenden *β-Dichlorbenzaldehyd*. Neben diesem entstand — aus beigemengtem *Dichlorbenzotrichlorid* — die entsprechende, wie erwähnt, bei 158° schmelzende Dichlorbenzoësäure und aufserdem eine andere, erst bei 198 bis 200° schmelzende *Dichlorbenzoësäure*, offenbar die bereits von Schultz (s. vorige Seite) aus Dichlorbenzotrichlorid erhaltene Säure der Constitution $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{2[3,4]})$. Das derselben zu Grunde liegende *Dichlorbenzotrichlorid* wäre nach der Ansicht von Seelig secundär aus β-Dichlorbenzotrichlorid entstanden zu denken [2]. Aus dem genannten Aldehyd wurde endlich die *β-Dichlorzimmtsäure* in Nadeln vom Schmelzpunkt 228° gewonnen. — Der letzte Abschnitt der Abhandlung bringt All-

---

[1]) Analytische Daten für diese Verbindungen sind nicht angeführt. — [2]) Diese Erklärung der auffälligen Thatsache dürfte kaum befriedigend erscheinen. (*C. L.*)

gemeines über das Verhalten des Chlors gegen Toluol bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Chlorüberträgern, über den Einflufs von Feuchtigkeit in letzterem Falle — nach Versuchen von Irrgang — und schliefst mit einer Erörterung über die genetischen Beziehungen, sowie die relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Chlorirungsstufen. In nebenstehender, hierauf bezüglicher Uebersicht sind die Procentzahlen, welche begreiflicherweise nur Annäherungs- resp. Durchschnittswerthe repräsentiren sollen, auf rohes, als 90 procentig angenommenes Mono-, Di- und Trichlortoluol berechnet.



C. Willgerodt[1]) berichtete über *Chlorbromderivate* des

[1]) Chem. Centr. 1886, 817 (nach dem Tagebl. d. Naturf.-Versammlung zu Berlin).

p-Xylols, welche Er in Gemeinschaft mit Wolfien nach der von Ihm[1]) schon beschriebenen Methode, d. h. unter Verwendung von Eisen als Halogenüberträger, dargestellt hatte. Zunächst wurde das bei 183 bis 184° siedende *Monochlor-p-xylol*[2]) bereitet und dieses sodann der Bromirung unterworfen. Derart wurden erhalten: *Monochlormonobrom-p-xylol*, in Tafeln vom Schmelzpunkt 66°; *Monochlordibrom-p-xylol*, in bei 93°, und *Monochlortribrom-p-xylol*, in bei 134° schmelzenden Nadeln. Aus dem Chlormonobromderivat liefsen sich weiterhin gewinnen: *Chlorbrommononitro-p-xylol*, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 99° krystallisirte und durch Zinn und Salzsäure zu einem bei 75° schmelzenden *Monochlorbrom-p-xylidin* reducirt wurde; sowie *Chlorbromdinitro-p-xylol*, dessen gut ausgebildete Krystalle erst bei 245° schmolzen. Durch Behandeln der Nitroverbindungen mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin konnte eine Elimination von Halogen nicht erreicht werden.

Die Arbeit von A. Colson und H. Gautier[3]) über die *Chlorirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* mittelst Phosphorpentachlorids ist der Hauptsache nach, d. h. so weit sie das Benzalchlorid, o- und p-Xylylendi- und tetrachlorid betrifft, bereits mitgetheilt worden[4]). Es bleibt nur hinzuzufügen, dafs aus dem *m-Xylol* zwar ebenfalls ein symmetrisches *Dichlorid*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, sich bildete, die Chlorirung der Seitenketten in diesem Kohlenwasserstoff, ebenso wie namentlich auch im *Mesitylen*, indessen doch einen weniger glatten Verlauf nahm.

Dieselben[5]) erhielten aus *o-Xylol* durch Erhitzen mit einem gröfseren Ueberschufs von Phosphorpentachlorid — 40 g auf 3,2 ccm — auf 200° im Rohr das bei 53,6° schmelzende *o-Xylenylpentachlorid*, $C_6H_4(CHCl_2, CCl_3)$; ferner aus *p-Xylol* und dem genannten Chlorirungsmittel, von welchem Sie 6 bis 7 Mol. auf 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs anwandten, bei der nämlichen Temperatur, neben etwas Pentachlorderivat, das aber nicht isolirt

---

[1]) JB. f. 1885, 726. — [2]) Vgl. Kluge, daselbst, 900. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 6. — [4]) JB. f. 1885, 582. — [5]) Compt. rend. 102, 689; Bull. soc. chim. [2] 45, 506.

wurde, *p-Xylylenhexachlorid*, $C_6H_4(CCl_3)_2$, in lanzettförmigen, zwillingsartig verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, welches durch Kochen mit Natronlauge in *Terephtalsäure* überging. Aus *m-Xylol* bildete sich zwar bei analoger Behandlung gleichfalls ein *Hexachlorderivat*, welches bei 286° überdestillirte, dasselbe enthielt aber offenbar das Chlor zum Theil im aromatischen Kern[1]. — Die Chlorirung der Kohlenwasserstoffe mit Phosphorpentachlorid kann übrigens, anstatt im geschlossenen Rohr, auch in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben vorgenommen werden. Auf diese Art wurde wenigstens das *p-Xylylendichlorid* mit fast theoretischer Ausbeute gewonnen. — Durch längeres Kochen mit 150 bis 200 Thln. Wasser wurde das *p-Xylylentetrachlorid* in *Terephtalaldehyd* umgewandelt[2]; das *o-Xylylentetrachlorid* lieferte so, wenn die resultirende, saure Lösung direct eingedampft wurde, ein Oel; wenn aber die entstandene Salzsäure vor dem Eindampfen durch titrirte Natronlauge neutralisirt war, einen festen Körper vom Schmelzpunkt 52°, welcher die Zusammensetzung des *Phtalaldehyds* besafs und mit Ammoniak eine grüne Färbung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag gab; dieselbe Reaction hat auch Hjelt[3] für den von Ihm übrigens nur ölförmig erhaltenen Phtalaldehyd angegeben. — Das *m-Xylylentetrachlorid*, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, ein gegen 273° siedendes Oel vom specifischen Gewicht 1,536[4], wurde durch Kochen mit Wasser in *m-Xylylenaldehyd*[5], der ein mit Wasser mischbares Liquidum vorstellte, übergeführt. — Das *o-Xylenylpentachlorid* ergab analog *o-Phenylenglyoxylsäure*[6], $C_6H_4(COH,COOH)$; dieselbe krystallisirte aus Wasser citronengelb gefärbt, befafs das specifische Gewicht 1,404 und schmolz bei 97,2°.

---

[1]) Vgl. die Beobachtungen von Schramm am Mesitylen, diesen Bericht, S. 643. — [2]) Dieses wurde schon mitgetheilt; vgl. das vorstehende Referat. — [3]) Dieser JB.: aromatische Alkohole (Phtalalkohol); vgl. auch JB. f. 1885, 742. — [4]) Ueber die Darstellung dieses Körpers ist nichts Näheres angegeben. — [5]) d. i. *Isophtalaldehyd*. — [6]) In Analogie mit Xylylenglycol (JB. f. 1885, 582) wäre diese Säure *o-Xylylenglyoxylsäure* zu nennen; sie ist identisch mit der *Phtalaldehydsäure* von Racine; vgl. diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

Dieselben[1]) chlorirten auch das *Durol*, indem Sie zu 5 g desselben 32 g Phosphorpentachlorid fügten und die Mischung im Rohr vier bis fünf Stunden lang auf 185 bis 195° erhitzten. Die Reactionsmasse wurde vom Phosphortrichlorid befreit und dann unter auf 1 cm vermindertem Druck destillirt, wobei fast Alles zwischen 200 und 220° überging. Das erstarrte Destillat wurde mit Petroleumäther gewaschen. Die so erhaltene Krystallmasse, welche bei 133 bis 137° schmolz, stellte ein *Durylentetrachlorid*, $C_{10}H_{10}Cl_4$, wahrscheinlich $C_6H_2(CH_2Cl)_4$, vor. An Wasser gab dasselbe bei 175° den gesammten Chlorgehalt in Form von Chlorwasserstoff ab, indem es sich dabei in ein unlösliches Harz verwandelte. Der vom Tetrachlorid abgegossene Petroleumäther hinterliefs beim Verdunsten eine zähflüssige Substanz, in der *Durenyltrichlorid* enthalten zu sein schien; dieselbe wurde durch kochendes Wasser in ein chlorfreies Oel übergeführt, welches hauptsächlich aus *Durenylglycerin* zu bestehen schien.

In einer anderen Mittheilung[2]) gab A. Colson an, dafs das obige *Durylentetrachlorid*, $C_{10}H_{10}Cl_4$, bei 144° schmelze[3]) und das specifische Gewicht 1,479 zeige. Er beschrieb in derselben ferner zwei aus dem *Hexamethylbenzol* mittelst Phosphorpentachlorids erhaltene *Hexachloride*, $C_{12}H_{12}Cl_6$; das eine schied sich beim Erkalten der Reactionsmasse in abgeplatteten sechsseitigen Prismen aus, welche bei 269° schmolzen und zu sublimiren begannen und bei 15° das spec. Gewicht 1,609 besafsen; das andere blieb in dem Phosphortrichlorid gelöst und wurde in Krystallen vom Schmelzpunkt 147° gewonnen. Dem *ersten Chlorid* wird die Constitution $C_6(CH_2Cl)_6$ zugeschrieben; durch kochendes, alkalisch gemachtes Wasser wurde es langsam in einen gegen 180° schmelzenden, chlorfreien Körper übergeführt, welcher durch Säuren ätherificirt wurde, in Alkohol leicht, in Aether wenig, in Wasser noch weniger löslich war, einen bitteren Geschmack besafs und von Colson als *sechsatomiger Alkohol* angesprochen wird. Das *andere Hexa-*

---

[1]) Compt. rend. 102, 1075. Erster Theil einer Abhandlung über die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe durch Phosphorpentachlorid; vgl. S. 628. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 46, 197. — [3]) Auf die abweichende Angabe in der vorstehend besprochenen Arbeit wird kein Bezug genommen.

chlorid ist vielleicht $C_6[(CH_3)_2,(CH_2Cl)_3,CCl_3]$; bei der Zersetzung mit alkalisirtem Wasser lieferte es eine Verbindung, welche die Eigenschaften einer *Oxysäure* aufwies.

J. Schramm [1]) erörterte in einer vierten Mittheilung über den Einflufs des *Lichtes* bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen [2]) die *Bromirung von Mesitylen und Pseudocumol.* — Aus ersterem erhielt Er bei Ausschlufs des Lichtes die drei im Kern bromirten Derivate: das von Fittig und Storer [3]) beschriebene *Monobrommesitylen*, welches bei 226,5 bis 227° siedete, in der Kältemischung erstarrte und dann bei — 1° wieder schmolz; das von Süfsenguth [4]) erhaltene *Dibrommesitylen*, in Nadeln vom Schmelzpunkt 64°, und *Tribrommesitylen*, dessen Eigenschaften den vorhandenen Angaben [5]) entsprachen. Bei der Bromirung im Sonnenlicht entstand nicht das unter Mitwirkung der Wärme sich bildende Mesitylbromid, sondern, indem das Halogen zunächst wieder in den Benzolrest [6]), dann erst in eine der Methylgruppen eintrat, das *Monobrommesitylbromid* der Constitution $C_6H_2(Br_{[1]},CH_{3[2]},CH_2Br_{[4]},CH_{3[6]})$, ein nicht destillirbares und bei — 19° nicht erstarrendes Liquidum. Die Structur desselben ergab sich folgendermafsen: es wurde mittelst essigsauren Kaliums in *Monobrommesitylacetat*, dieses durch Verseifung in *Monobrommesitylalkohol*, $C_6H_2Br(CH_3)_2CH_2OH$, übergeführt; letzterer lieferte sodann bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die von Schmitz [7]) untersuchte, bei 214° schmelzende *p-Monobrommesitylensäure.* Der Monobrommesitylalkohol krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 66 bis 66,5°; bei der Destillation zersetzte er sich gröfstentheils unter Abspaltung von Wasser in Monobrommesitylen und *Monobrommesitylaldehyd* [8]), welche Producte allerdings nicht isolirt zu sein scheinen. Das Monobrommesitylbromid lieferte, mit einem weiteren Molekül

[1]) Ber. 1886, 212. — [2]) JB. f. 1885, 727 f. — [3]) JB. f. 1867, 704. — [4]) JB. f. 1882, 931. — [5]) JB. f. 1867, 705. — [6]) Vergl. die analogen Beobachtungen von Colson und Gautier (S. 641). — [7]) JB. f. 1878, 795. — [8]) Diese interessante Umsetzung würde einerseits der Umwandlung des *Glycols* in *Acetaldehyd*, andererseits der von Fileti (JB. f. 1884, 955; vgl. auch diesen JB. S. 604) beobachteten Spaltung des *Cuminäthers* in *Cymol* und *Cuminol* analog sein. (*C. L.*)

Brom im Sonnenlicht behandelt, *Monobrommesityldibromid*, wahrscheinlich $C_6H_2BrCH_3(CH_2Br)_2$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 122°. — *Pseudocumol* gab bei der im Dunkeln vorgenommenen Bromirung das bei 73° schmelzende *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]})$; ein *Dibrompseudocumol*[1]) in platten, biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 61,3°, und das bei 226° schmelzende *Tribrompseudocumol*[1]). Unter Einwirkung des Sonnenlichtes dagegen entstand durch Behandlung mit 1 Mol. Brom flüssiges, bei — 17° nicht erstarrendes *Pseudocumylbromid*, $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Br$, welches freilich in Folge des niedrigen Sonnenstandes — der Versuch wurde zur Winterszeit ausgeführt — mit ein wenig Monobrompseudocumol gemengt erhalten wurde. Ein weiteres Brommolekül führte das Pseudocumylbromid in *Pseudocumylendibromid*, $C_9H_{10}Br_2$, über, welches aus Petroläther in Nadeln krystallisirte, die bei 97 bis 97,5° schmolzen und dann bei 90° wieder erstarrten. Ein drittes Molekül Brom wurde nur noch sehr langsam absorbirt und das resultirende, dickflüssige Oel nicht genauer untersucht.

G. Errera[2]) stellte die drei *Phenyl(normal)propylchloride* (*Monochlorpropylbenzole*) aus den entsprechenden Alkoholen dar, und zwar in erster Linie mit der Absicht, festzustellen, mit welchem derselben die von Ihm[3]) durch Chlorirung siedenden Propylbenzols erhaltene Verbindung identisch sei. — Das *primäre Phenylpropylchlorid*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2Cl$, wurde aus dem bei 237° bis 239° siedenden *Hydrozimmtalkohol*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2OH$[4]), durch dreistündiges Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° bereitet. Es siedete unzersetzt bei 219 bis 220°. In essigsaurer Lösung mit Silberacetat gekocht, erlitt es keine Veränderung; mit alkoholischem Kali gab es *Hydrozimmtäthyläther*, $C_6H_5-C_2H_4-CH_2-OC_2H_5$, der bei 220 bis 222° kochte. — Zur Gewinnung des *secundären Phenylpropylchlorids* der Constitution $C_6H_5-CH_2-CHCl-CH_3$ wurde zunächst das von Rad-

---

[1]) Vgl. Jacobsen, diesen JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [2]) Gazz. chim. ital. **16**, 310. — [3]) JB. f. 1884, 539. — [4]) Phenylpropylalkohol; vgl. Rügheimer, JB. f. 1873, 359, 399; v. Miller, JB. f. 1876, 911; f. 1877, 967; Hatton und Hodgkinson, JB. f. 1881, 516.

zissewski[1]) beschriebene *Methylbenzylketon*, $C_6H_5-CH_2-CO-CH_3$, durch Reduction mit Natriumamalgam in *Methylbenzylcarbinol*, $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CH_3$, übergeführt. Letzteres destillirte bei 214,5 bis 215,5°; es war begleitet von einem höher siedenden Product, aus welchem beim Fractioniren an Stelle des darin zu vermuthenden Pinakons in Folge weiter gehender Zersetzung *Allylbenzol* (*α-Phenylpropylen*[2]) und *Stilben*[3]) abgeschieden wurden. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid, oder besser wieder durch dreistündiges Erhitzen mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure auf 135°, wurde das Carbinol sodann in *Methylbenzylcarbinylchlorid*, wie Errera das betreffende Phenylpropylchlorid bezeichnet, umgewandelt. Dasselbe siedete, unter theilweiser Spaltung in Allylbenzol und Chlorwasserstoff, bei 204 bis 207°; die gleiche Zersetzung erfuhr es auch beim Kochen mit alkoholischem Kali, während es beim Erwärmen der essigsauren Lösung mit Silberacetat nicht angegriffen ward. — Das zur Darstellung des anderen *secundären Phenylpropylchlorids*, $C_6H_5-CHCl-C_2H_5$, dienende *Aethylphenylcarbinol*, $C_6H_5-CH(OH)-C_2H_5$, wurde nach dem Vorgange von Barry[4]) durch Reduction von *Aethylphenylketon* (*Propiophenon*), $C_6H_5-CO-C_2H_5$, mit Natriumamalgam gewonnen. Dieses Keton destillirte bei 213 bis 214°, das daneben entstandene *Diäthylketon* bei 101 bis 102°, das Carbinol endlich bei 215 bis 217°. Letzteres wurde durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur esterificirt. Das resultirende Chlorid, *Aethylphenylcarbinylchlorid* genannt, wurde, da es leicht Chlorwasserstoff abspaltete, mit etwas Allylbenzol gemengt erhalten; es destillirte sodann bei 200 bis 205°. Mit alkoholischem Kali erhitzt, gab es gleichfalls Allylbenzol, beim Kochen seiner Lösung in Essigsäure mit Silberacetat dagegen *Aethylphenylcarbinolacetat*, $C_6H_5-CH(OC_2H_3O)-C_2H_5$, eine bei 227 bis 228° siedende Flüssigkeit. — Das oben erwähnte directe *Chlorirungsproduct des Propylbenzols* ist mit dem Methylbenzylcarbinylchlorid identisch.

---

[1]) JB. f. 1870, 626. — [2]) JB. f. 1884, 539. — [3]) Vgl. diesen JB. S. 614. — [4]) JB. f. 1873, 492.

Derselbe[1]) fand, dafs aus dem *Phenylpropylendibromid* (*Dibrompropylbenzol*, *Phenylallyldibromid*), $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_3$ [2]), durch energische Behandlung mit alkoholischem Kali beide Bromatome herausgenommen werden können. Es gelang dies sowohl durch sieben- bis achtstündiges Kochen mit der heifs gesättigten Lösung des Alkali's als auch durch mehrstündiges Erhitzen mit 30 procentiger Lösung im Rohr auf 135°. Das Destillat ging nach mehrfacher Rectification zu einem Theil gegen 190°, zu einem anderen gegen 225° über, doch war eine präcise Abgrenzung nicht möglich. Das höher siedende Product gab auf *Phenylallyl-Aethyläther*, $C_6H_5-CH{=}C(OC_2H_5)-CH_3$ oder $C_6H_5-C(OC_2H_5){=}CH-CH_3$, stimmende Zahlen, das niedriger siedende schien im Wesentlichen aus *Methylphenylacetylen*, $C_6H_5-C{\equiv}C-CH_3$, zu bestehen.

M. Fileti und F. Crosa[3]) lieferten eine Untersuchung über *Monochlor-* und *-bromcymol* aus Thymol und deren Oxydationsproducte. Zur Bereitung des ersteren, $C_6H_3(CH_{3\,[1]}, Cl_{[3]}, C_3H_{7\,[4]})$, nach dem Verfahren von Carstanjen[4]) und v. Gerichten[5]) erwärmten Sie 100 g Thymol (4 Mol.) mit 35 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) und trennten das resultirende Chlorid von dem gleichzeitig entstandenen *Thymolphosphat* durch Destillation. Die Ausbeute an Chlorcymol betrug 24 g. Dasselbe bildete ein leicht bewegliches, dem Cymol ähnlich riechendes Liquidum, von gröfserer Dichte als Wasser, mit dem Siedepunkt 213 bis 214° bei 735,58 mm Druck. Weder mit Natriumamalgam noch mit anderen Reductionsmitteln konnte es entchlort werden. Oxydationsversuche damit hat bereits v. Gerichten[6]) ausgeführt. Fileti und Crosa nahmen auf 10 g Chlorcymol 150 g Salpetersäure, letztere vom spec. Gewicht 1,24 oder 1,29; im ersteren Falle erforderte die Operation 14, im anderen zwei bis drei Tage. Sie ergab drei Säuren, von welchen eine mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte; diese schmolz bei 122 bis 123° und wurde durch Ueberführung in bei 117 bis 118° schmelzende *Cuminsäure* und bei

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 325. — [2]) Perkin, JB. f. 1877, 382. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 287. — [4]) JB. f. 1871, 456. — [5]) JB. f. 1877, 405. — [6]) Ebendaselbst und JB. f. 1878, 420.

158 bis 159° schmelzende *Mononitrocuminsäure*[1]) als *m-Monochlorcuminsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, Cl_{[3]}, C_3H_{7[4]})$[2]), erkannt. Die mit Wasserdampf nicht übergegangenen Säuren wurden durch Behandeln mit heifsem Benzin getrennt. Die hierin lösliche Säure schmolz bei 149 bis 150° und war *o-Monochlortoluylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, COOH_{[4]})$; die unlösliche wurde noch nicht analysirt, war aber wahrscheinlich *Monochlorterephtalsäure*[3]). Bei langsamem Erhitzen in der Capillare sublimirte dieselbe zwischen 290 und 310°, ohne zu schmelzen; bei raschem Erhitzen im Probirrohr trat dagegen mit der Sublimation Schmelzung ein. — Zur Darstellung des *Monobromcymols*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, welches von Gerichten[4]) nur in unreinem Zustande in Händen gehabt hatte, wurde aus 45 g Phosphortribromid und 26 g Brom frisch bereitetes Phosphorpentabromid mit 100 g Thymol versetzt, das Gemisch geschmolzen und dann auf dem Sandbade stärker erhitzt; nach Beendigung der Reaction wurde die zähe Masse mit Wasserdämpfen destillirt, welche das weiter zu reinigende Bromcymol mit sich rissen, gleichzeitig gebildetes *Thymolphosphat* zurücklassend. Das Bromid wurde als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, deren Geruch, obgleich an den des Cymols erinnernd, doch weniger angenehm als der des Chlorids war, und deren Siedepunkt unter einem Druck von 740,9 mm bei 232 bis 233° lag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam blieb auch das Bromcymol durchaus unangegriffen. Die Oxydation wurde mit Salpetersäure verschiedener Concentration, entsprechend den specifischen Gewichten 1,20, 1,29 und 1,39, bewerkstelligt, und zwar wurden von den verdünnteren Säuren je 150 g, von der stärkeren 100 g auf 10 g Bromcymol angewandt. Die Ergebnisse der im Einzelnen hier nicht weiter zu beschreibenden Versuche zusammengefafst, wurden folgende Producte gewonnen: *Monobromnitrocymol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]}, NO_2)$, ein um 280° unter Zer-

[1]) Paternò und Fileti, JB. f. 1875, 589, 747. — [2]) Bezüglich der bei deren Bildung stattfindenden Umlagerung der Propylgruppe vgl. Fileti, diesen JB. S. 604. — [3]) Diese Resultate sprechen, wie ersichtlich, nicht für die allgemeine Gültigkeit der Remsen'schen Oxydationsregel; vgl. diesen JB. S. 590. (*C. L.*) — [4]) Vgl. die zweite von Dessen im JB. f. 1878, 420 besprochenen Arbeiten.

setzung siedendes Oel; *m-Monobromcuminsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, vom Schmelzpunkt 149 bis 150°, durch Natriumamalgam zu bei 117 bis 118° schmelzender Cuminsäure reducirbar, umgekehrt auch aus dieser durch Bromirung erhältlich; *o-Monobromnitrotoluylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[3]}; COOH_{[4]}, NO_2)$, vom Schmelzpunkt 199 bis 200°, deren *Baryumsalz*, $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba . 4H_2O$, in langen Nadeln krystallisirte; endlich *Monobromterephtalsäure*, $C_6H_3Br(COOH)_2$. Letztere stimmte mit der behufs Vergleichung aus m-Monobrom-p-toluylsäure, nach Fischli[1]), hergestellten Monobromterephtalsäure[2]) im Wesentlichen überein. Sie bildete, wie diese, mikroskopische Prismen mit lebhafter, chromatischer Polarisation. Abweichungen, übrigens unerheblichen Grades, zeigten sich nur bezüglich des Verhaltens beim Erhitzen und der Löslichkeit; die Säure aus Bromcymol schmolz bei 291 bis 292°, erstarrte dann bei 289° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältnifs 0,18 : 100; die Säure aus Brom-p-toluylsäure schmolz bei 296 bis 297°, wobei sie stärker als die erste sublimirte, erstarrte bei 294° und löste sich in Wasser von 24° im Verhältnifs 0,11 : 100. — *o-Monobromtoluylsäure* wurde bei der Oxydation des Bromcymols nicht erhalten. Diese Säure, mit dem Schmelzpunkt 196°, soll aber nach Kelbe und Koschnitzky[3]) aus Deren Bromcymol entstehen, welches demnach die auch dem Bromcymol aus Thymol zukommende Structur besitzen müfste. Fileti und Crosa möchten zur Aufklärung dieses Widerspruchs annehmen, dafs die als o-Bromtoluylsäure angesprochene Substanz entweder die obige o-Bromnitrotoluylsäure oder aber m-Bromtoluylsäure (Schmelzpunkt 203,5 bis 204°) gewesen sei[4]).

---

[1]) JB. f. 1879, 686. — [2]) Vgl. Fileti, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe. — Gegenüber der von den Autoren vorliegender Abhandlung eingeflochtenen Bemerkung, dafs nach Kekulé's Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen nur eine einzige *Monobromterephtalsäure* existiren könne, darf vielleicht daran erinnert werden, dafs dies doch, streng genommen, nur dann richtig ist, wenn *Bindungswechsel* zugegeben wird. (*C. L.*) — [3]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe. — [4]) Letzteres glauben auch Claus u. Christ (vgl. diesen JB.: Sulfosäuren d. aromat. Reihe); Dieselben betonen, dafs die Bildung eines Bromcymols, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, C_3H_{7[4]})$, aus gewöhnlicher Cymolsulfosäure den allgemeinen Substitutionsregeln nach unwahrscheinlich sei.

E. F. Ehrhardt [1]) prüfte die Stabilität der *Terpenhydrochloride* im Gaszustande. Beim *Pinenmonohydrochlorid*, aus amerikanischem Terpentinöl, fand Er die *Dampfdichte* (nach V. Meyer's Methode): bei 224° = 80,85, bei 233,9° = 79,15, bei 241,0° = 76,22, bei 250,7° = 69,77, bei 262,5° = 56,23; beim *Camphenmonohydrochlorid* dagegen: bei 225,5° = 47,80, bei 231,7° = 47,2, bei 242,5° = 45,4. Da die theoretische Dampfdichte von $C_{10}H_{17}Cl$ = 86,25 (genauer 86,0) ist, so war also das Pinenhydrochlorid bei 262,5° erst reichlich zur Hälfte, das Camphenhydrochlorid dagegen schon bei 242,5° fast gänzlich *dissociirt.* Das gleiche Verhältnifs für die Beständigkeit dieser Verbindungen hatte Riban [2]) gegenüber der zerlegenden Wirkung des Wassers beobachtet. — Im Anschlufs an Tilden's Versuche [3]) über die Zersetzung der Terpene durch Hitze bestimmte Ehrhardt dann auch bei den Terpenen selbst die *Dampfdichte* für die Temperatur des geschmolzenen Bleies und fand bei *Pinen*: 34,62; bei *Camphen*: 50,5 (Mittel aus 49,5 und 51,5). Da $^1/_2\,C_{10}H_{16} = 68$ (genauer 67,85), so war demnach das Pinen vollständig in *Penten*, C_5H_8, gespalten — was mit den Resultaten von Th. Weyl [4]) übereinstimmt — während Camphen erst zu etwa 35 Proc. [5]) zersetzt war. Die *Terpene* selbst verhalten sich folglich bezüglich ihrer Stabilität umgekehrt wie ihre Hydrochloride.

E. Nölting [6]) erhielt *α-Monojodnaphtalin*, welches nach Otto [7]) aus Quecksilberdinaphtyl dargestellt wird, aus Diazonaphtalinsulfat durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure [8]) oder einfacher mit Jodkalium in saurer Lösung. Ein Ueberschufs von Jodwasserstoff ist dabei zu vermeiden, weil ein solcher beim Kochen das entstandene Jodnaphtalin in Naphtalin umwandelt. — Die *Jodderivate* des *Benzols*, *Toluols* und *m-Xylols* wurden dagegen durch siedende Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen.

---

[1]) Chem. News 54, 239. — [2]) JB. f. 1873, 373. — [3]) JB. f. 1884, 550; f. 1885, 698. — [4]) Verh. physiol. Ges. zu Berlin 1885 bis 1886, Nr. 1, 2; Arch. f. Anat. u. Physiol. (physiol. Abth.) 1886, 182. — [5]) Im Original steht irrthümlich 70 Proc. — [6]) Ber. 1886, 135 (Notizen I). — [7]) Und Möries, JB. f. 1867, 716. — [8]) Diese Methode ist auch von Meldola angegeben; vgl. Dessen im JB. f. 1885, 750 f. besprochene Abhandlung.

L. Roux[1]) studirte das Verhalten von *α-Monobrom-*, *-chlor-* und *-jodnaphtalin* gegen Aluminiumchlorid. Das *α-Monobromnaphtalin*, durch Bromirung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoffs dargestellt, siedete gegen 280°, schmolz bei etwa 4 bis 5° und erwies sich bei der Ueberführung in die *Pikrinsäureverbindung* als durchaus einheitlich; letztere bildete citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. Das Chloraluminium wurde am zweckmäfsigsten in der Art zur Einwirkung gebracht, dafs es, in der Menge von 15 bis 20 g, der Lösung von 100 g Bromnaphtalin in 300 bis 400 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann das Gemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wurde. Auf diese Weise wurden aufser etwas unverändertem α-Bromnaphtalin, sowie theeriger Substanz, als Zersetzungsproducte einerseits *β-Monobromnaphtalin*, andererseits *Naphtalin* und ein Gemisch mehrerer *Dibromnaphtaline* erhalten. Das Endresultat der Reaction stellte sich demnach als ein Platzwechsel zwischen Brom und Wasserstoff, theils innerhalb eines und desselben Moleküls, theils zwischen zwei Molekülen des Monobromnaphtalins dar; es erinnert in der letzteren Modalität an analoge Erscheinungen, welche v. Dumreicher[2]) am Brom- und am Jodbenzol beobachtet hatte. Das Gemisch der Dibromnaphtaline lieferte bei fractionirter Krystallisation ein solches vom Schmelzpunkt 140°[3]); der Rest schmolz zwischen 60 und 70°. Das *β-Monobromnaphtalin* bildete perlmutterglänzende Schuppen, welche, den von E. Bertrand untersuchten optischen Eigenschaften nach, dem rhombischen System angehören; das specifische Gewicht bei 0° war 1,605; der Schmelzpunkt lag, abweichend von der Angabe von Liebermann und Palm[4]), übereinstimmend dagegen mit derjenigen von Canzoneri[5]), bei 59°, der Siedepunkt bei 280 bis 285°. Die *Pikrinsäureverbindung* krystallisirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 79°. Bei der Bromirung des Naphtalins in Gegen-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 510. — [2]) JB. f. 1882, 442. — [3]) *δ-Dibromnaphtalin* schmilzt nach Jolin (JB. f. 1877, 414) bei 140,5°. — [4]) JB. f. 1876, 403, 721. — [5]) JB. f. 1882, 449; vgl. auch Brunel, JB. f. 1884, 558; Gasiorowski und Wayss, JB. 1885, 726; Lellmann und Remy, dieser JB.: Diazoverbindungen.

wart von Chloraluminium bildete das β-Monobromnaphtalin sich nicht, wenn rasch gearbeitet wurde; anderenfalls entstand es secundär aus dem α-Derivat. — Durch Hinzufügen von 20 g Naphtalin zu 300 g Brom, welche mit 15 g Aluminiumchlorid versetzt waren, wurde beiläufig ein *Hexabromnaphtalin* erhalten, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 252° krystallisirte und wahrscheinlich mit der von Gessner[1]) beschriebenen Verbindung identisch war. — *α-Monochlornaphtalin*, dessen *Pikrinsäureverbindung* bei 137° schmolz, lagerte sich unter dem Einfluſs des Aluminiumchlorids analog in *β-Monochlornaphtalin* um, doch erfolgte die Veränderung in diesem Falle schwieriger, weshalb die Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff unterlassen und die Temperatur auf Wasserbadwärme gesteigert werden mufste. Auch so wurde das β-Monochlornaphtalin nur in geringer Ausbeute und zwar in Gestalt bei 58° schmelzender Blättchen gewonnen. — Das *α-Monojodnaphtalin*, welches eine *Pikrinsäureverbindung* in Nadeln vom Schmelzpunkt 127° lieferte, wurde wieder in siedender Schwefelkohlenstofflösung der Einwirkung des Aluminiumchlorids unterworfen und dabei derart zersetzt, dafs sich neben theeriger Substanz Naphtalin und freies Jod in gleicher Molekülzahl (oder im Gewichtsverhältnifs von ziemlich genau 1:2) bildeten. — Im Anschlufs an diese Versuche wurde noch ein Gemisch von *α-Monobromnaphtalin* und *Toluol* mit Aluminiumchlorid behandelt; es resultirten *Naphtalin* und *Monobromtoluol*, letzteres in isomeren Modificationen, unter welchen speciell die *Para*verbindung nachgewiesen wurde. Die Reaction bestand also auch in diesem Falle in einem Austausch von Brom gegen Wasserstoff. Mit *Benzol* verläuft dieselbe, einem vorläufigen Versuche nach, ganz analog.

L. Solari[2]) studirte die *Dichlornaphtaline* aus *Naphtalintetrachlorid*. Ueber diesen Gegenstand liegen aufser den älteren Untersuchungen Laurent's[3]) Arbeiten vor von Faust und Saame[4]), Krafft und Becker[5]), Widman[6]) und Atterberg[7]). Der erste Theil der Abhandlung von Solari betrifft

[1]) JB. f. 1876, 369. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 15, 363, 469. — [3]) Vgl. JB. f. 1850, 497. — [4]) JB. f. 1869, 483; f. 1871, 485. — [5]) JB. f. 1876, 406. — [6]) JB. f. 1877, 406; f. 1882, 447. — [7]) JB. f. 1877, 410.

hauptsächlich das durch Einwirkung alkoholischen Kalis aus dem Tetrachlorid entstehende *α-Dichlornaphtalin*, für welches die Structurformel $C_6H_2Cl_{\alpha[1]}Cl_{\beta[2]}=C_4H_4$ angenommen wird. Dasselbe bildete seidenglänzende, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 35 bis 36° und dem Siedepunkt 280 bis 282°. Durch Erhitzen mit nicht zu viel Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 im zugeschmolzenen Rohr gab es *Dichlordinitronaphtalin*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_2(NO_2)_2$, welches in hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirte. Bei einem Ueberschufs von Salpetersäure und höherer Temperatur entstand dagegen als Hauptproduct die besonders von Faust[1]) näher untersuchte, bei 183 bis 185° schmelzende *Dichlorphtalsäure*, $C_6H_2(Cl_{[1]}, Cl_{[2]}, COOH_{[3]}, COOH_{[4]})$. Das *Baryumsalz* derselben, $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba$, wurde in wasserfreien Krusten erhalten. Durch Umsetzung des *Silbersalzes* mit den Jodalkylen wurden der *Diäthyläther*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$, ein bei 305 bis 315° überdestillirendes Liquidum, und der ebenfalls flüssige *Dimethyläther* bereitet; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure der saure *Monäthyläther*, $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5, COOH)$, eine innerhalb butterartig aussehender Grundmasse mikroskopische Nadeln ausscheidende Substanz. Das bei 187 bis 189° schmelzende *Dichlorphtalsäureanhydrid* wurde durch Aluminiumchlorid mit Benzol nach der Gleichung $C_6H_2Cl_2(CO)_2O + C_6H_6 = C_6H_2Cl_2(CO-C_6H_5, COOH)$ zu *Benzoyldichlorbenzoësäure*, letztere weiter durch concentrirte Schwefelsäure zu *Dichloranthrachinon*, $C_6H_2Cl_2=(CO)_2=C_6H_4$, condensirt. Dieses bildet braungelbe, kryptokrystallinische Flocken, welche übrigens nicht analysirt zu sein scheinen; sie werden bei 158° flüssig, während das Dichloranthrachinon von Graebe und Liebermann[2]) nach G. Kircher[3]) bei 261° schmilzt[4]). — Durch Einwirkung von Chlor lieferte das α-Dichlornaphtalin in der Kälte *α-Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_4Cl_4$, vom Schmelzpunkt 172°; bei 100 bis 130° dagegen *α-Tetrachlornaphtalin*, $C_6H_2Cl_2=C_4H_2Cl_2$, vom Schmelzpunkt

[1]) JB. f. 1871, 633. — [2]) JB. f. 1869, 494. — [3]) Inauguraldissertation, München 1885. — [4]) Vgl. dagegen die Angabe von Hammerschlag, diesen Bericht, weiter unten.

130°. Diese beiden Chloride gaben bei der Oxydation wieder die schon erwähnte Dichlorphtalsäure. Das von Widman (siehe oben) beschriebene *isomere* α-*Dichlornaphtalintetrachlorid* wäre nach Solari nur ein Gemenge gewesen. — Durch Einwirkung der Hitze auf Naphtalintetrachlorid erhielt Er das bei 118,5° schmelzende δ-*Dichlornaphtalin*, daneben zweifelhafte Spuren der α-Verbindung, aber kein β-*Dichlornaphtalin* (vom Schmelzpunkt 67 bis 68°). Dies steht im Widerspruch mit den Angaben von Krafft und Becker, sowie Widman (l. c.), welche Forscher nach Solari indessen nur unreines, vielleicht mit α-Derivat gemischtes δ-Dichlornaphtalin in Händen gehabt hätten. Mit letzterem identisch wäre nach Demselben auch das ι-*Dichlornaphtalin* von Widman. — Solari machte noch darauf aufmerksam, dafs diejenigen Dichlornaphtaline, welche ein Chloratom in der α-Stellung besitzen, einen um so höheren *Schmelzpunkt* zu haben seheinen, je weiter das zweite Chloratom vom ersten entfernt ist, wie folgende Uebersicht zeigt:

α — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[2]}$	*Dichlornaphtalin*	35 bis 36°
η — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[3]}$	"	48°
β — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[4]}$	"	67 bis 68°
γ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[5]}$	"	107°
δ — d. i. $\alpha_{[1]}\beta_{[6]}$	"	118,5°
ζ — d. i. $\alpha_{[1]}\alpha_{[8]}$	"	83°

Im zweiten Theil Seiner Arbeit behandelte Derselbe hauptsächlich das von Ihm durch Erhitzen des Naphtalintetrachlorids erhaltene δ-*Dichlornaphtalin*[1]), $C_6H_3Cl_{\alpha[1]}=C_4H_3Cl_{\beta[6]}$. Mit dieser durch Cleve[2]) entdeckten Verbindung ist aufser dem sogenannten ι-Dichlornaphtalin[1]) jedenfalls auch das von Leeds und Everhart[3]) beschriebene Dichlornaphtalin identisch. Solari fand für die aus nicht zu concentrirter, alkoholischer Lösung in zarten, irisirenden Blättchen krystallisirende Substanz, wie oben angegeben, den Schmelzpunkt 118,5°. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 wurde dieselbe schon beim Kochen im offenen Kolben oxydirt. Hierbei entstand als primäres Umwandlungsproduct ein schwer zu reinigendes *Monochlornaphto(-o-)chinon*,

---

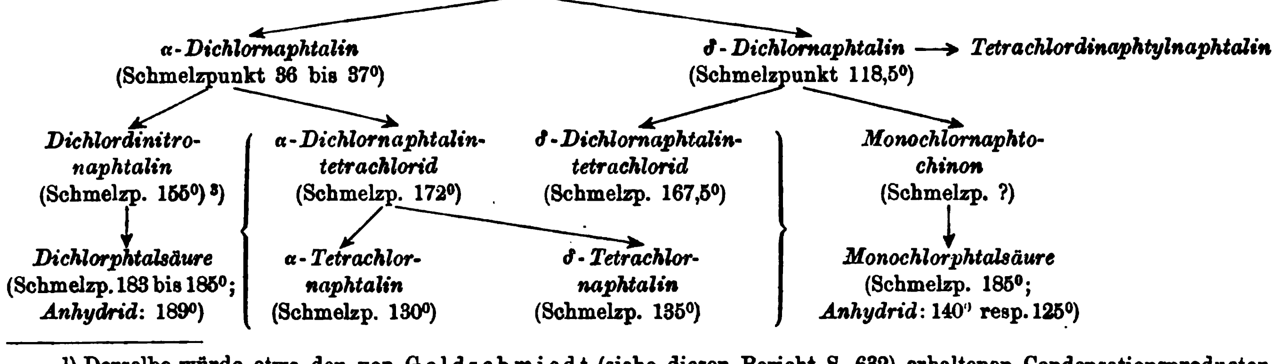
[1]) Siehe oben. — [2]) JB. f. 1876, 405. — [3]) JB. f. 1880, 477.

$C_6H_3Cl_\alpha = C_4H_2O_2$, von welchem sich weiterhin ein *Mono*- und ein *Dioxychlornaphtochinon*, $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$ und $C_{10}H_3Cl(OH)_2O_2$, ableiteten, dunkel gefärbte Körper, von welchen der erstere bei 180 bis 200°, der letztere um 90° schmolz. Als Erzeugniſs tiefer eingreifender Oxydation wurde *α-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$ [1]) erhalten. Dieselbe schmolz bei 183 bis 185°, wobei sie in das *Anhydrid* $C_6H_3Cl(CO)_2O$, überging. Dieses zeigte den Schmelzpunkt 135 bis 140°, nach der Sublimation aber einen solchen von 125°; Solari hält die höhere Zahl für genauer und betrachtet daher die Säure als identisch mit derjenigen von Auerbach [2]). Das *Baryumsalz*, $C_6H_3Cl(COO)_2Ba . 4H_2O$, bildete weiſse Häutchen. Der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellte *Diäthyläther*, $C_6H_3Cl(COOC_2H_5)_2$, schmolz bei 62 bis 64° und destillirte zwischen 285 und 295°; der daneben entstandene saure *Monäthyläther* krystallisirte in bei 127° schmelzenden Nadeln. Der neutrale und der saure *Methyläther* konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Bei der Chlorirung in Schwefelkohlenstofflösung lieferte das δ-Dichlornaphtalin bei 167,5 bis 168° schmelzendes *δ-Dichlornaphtalintetrachlorid*, $C_{10}H_6Cl_6$, dessen Krystalle nach Ch. Soret und Duparc dem triklinen System angehören (Verhältniſs der Axen 0,88072 : 1 : 1,12164; Winkel derselben: 93° 15′, 115° 2′ und 119° 20′), und welches durch Salpetersäure wieder zu der oben erwähnten Monochlorphtalsäure oxydirt wurde, wobei gleichzeitig bei 198° schmelzende Flitterchen, ebenfalls von sauren Eigenschaften, entstanden. — Durch Chlorirung des geschmolzenen δ-Dichlornaphtalins bei 125 bis 130° schien *δ-Tetrachlornaphtalin* zu resultiren. Diese schon von Atterberg und Widman [3]) beschriebene Verbindung erhielt Solari auch durch Einwirkung der Hitze auf *α-Dichlornaphtalintetrachlorid* [4]) — welches mit alkoholischem Kali dagegen α-Tetrachlornaphtalin [4]) giebt. Das δ-Tetrachlornaphtalin, $C_6H_2Cl_{\alpha[1]}Cl_{\beta[2]} = C_4H_2Cl_{\alpha[5]}Cl_{\beta[6]}$, krystallisirte in Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 135 bis 136° angenommen wird. —

---

[1]) Vgl. Alén, JB. f. 1881, 397; auch Guareschi (die beiden folgenden Referate und dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe). — [2]) JB. f. 1880, 862. — [3]) JB. f. 1877, 407, 409, 411. — [4]) Siehe S. 652.

Schliefslich ist noch ein Nebenproduct von der Darstellung des δ-Dichlornaphtalins aus dem Naphtalintetrachlorid beschrieben; es ist dies ein als *Tetrachlordinaphtylnaphtalin*, $C_{30}H_{16}Cl_4$, zu bezeichnender, gelber, amorpher Körper [1]), welcher sich in Aether leicht, in Alkohol schwieriger, in Benzol kaum löste und bei etwa 80° schmolz. Derselbe entstand durch Condensation des schon gebildeten δ-Dichlornaphtalins. Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde er in ein grünes, angenehm riechendes Oel umgewandelt, welches als *Dinaphtylnaphtalin* [2]), $C_{30}H_{20}$, betrachtet wird. — Den wesentlichsten Inhalt Seiner Arbeit fafste Solari in eine Tabelle zusammen, welche in etwas abgeänderter Form hier wiedergegeben sei:



[1]) Derselbe würde etwa den von Goldschmiedt (siehe diesen Bericht S. 632) erhaltenen Condensationsproducten an die Seite zu stellen sein. (*C. L.*) — [2]) Von Solari „*Trinaphtyl*" genannt. — [3]) Im Original steht hier 135°, was auf einem Druckfehler beruhen dürfte (Vgl. S. 652).

Die weiteren Untersuchungen von J. Guareschi[1]) über *Brom-* sowie *Chlorderivate* des *Naphtalins* sind bereits ausführlich mitgetheilt[2]).

Derselbe[3]) machte über die in der oben erwähnten Arbeit nur kurz berührte Oxydation des *γ-Dichlornaphtalins* ausführlichere Angaben und berichtete sodann auch über die Oxydation des *γ-Dibromnaphtalins.* — Das *γ-Dichlornaphtalin*, $C_6H_3Cl_{\alpha[1]} = C_4H_3Cl_{\alpha[5?]}$, wurde, gewöhnlich in der Menge von 1 g, in 40 bis 50 Thln. Eisessig gelöst und mit 3 bis 3,5 Thln. Chromsäure in der 15- bis 20fachen Menge Eisessig behandelt. Die resultirende *α-Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3(Cl_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$[4]), krystallisirte aus Wasser in langen Nadeln und schmolz, wie angegeben, bei 184°; das hierbei entstehende *Anhydrid* sublimirte in Nadeln vom Schmelzpunkt 124,5 bis 125,5°. Die Säure ist daher unzweifelhaft mit der zweiten der Krüger'schen Säuren[5]) identisch; die von Auerbach[6]) beschriebene Säure hält Guareschi für nicht einheitlich. Das *α-monochlorphtalsaure Silber*, $C_6H_3Cl(COOAg)_2$, bildete schwer lösliche Nädelchen. — Das bei 130 bis 131° schmelzende *(γ-)Dibromnaphtalin*, $C_6H_3Br_{\alpha[1]} = C_4H_3Br_{\alpha}$[7]), gab bei der Oxydation unter gleichen Bedingungen *α-Monobromphtalsäure*, $C_6H_3(Br_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$. Dieselbe schmolz bei 176 bis 178°, ihr *Anhydrid* bei 133 bis 134°. Diese Säure ist daher mit derjenigen, welche Guareschi[8]) schon früher erhalten hatte, sowie mit der von Meldola[9]) beschriebenen identisch[10]). — Guareschi gab in der vorliegenden Abhandlung noch eine Schmelzpunktstabelle über monosubstituirte Phtalsäuren, deren Zahlen der Uebersichtlichkeit wegen hier reproducirt seien:

---

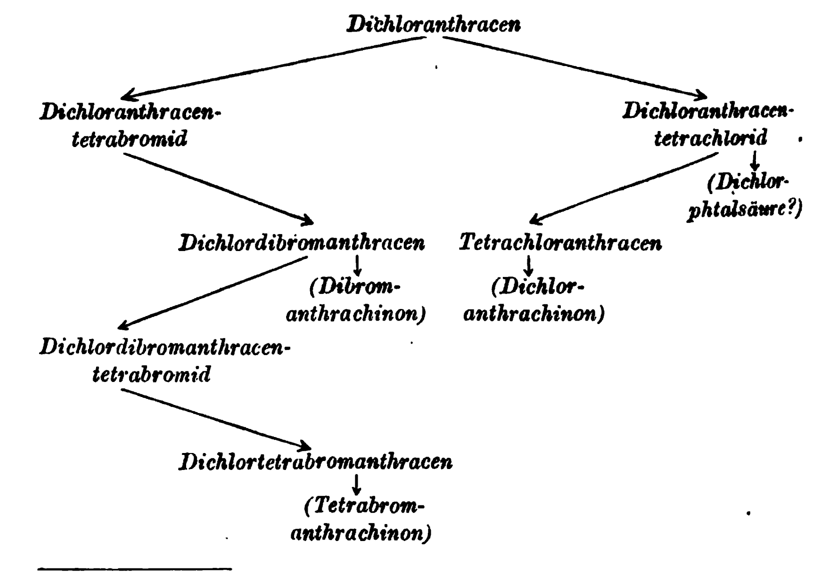
[1]) Gazz. chim. ital. 16, 142. — [2]) JB. f. 1885, 760 f. — [3]) Ann. chim. farm. [4] 4, 137; Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino 21, Sitzung vom 24. Januar 1886. — [4]) Guareschi hat über dieselbe noch eine besondere Notiz veröffentlicht; siehe diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; vgl. ferner Solari, diesen Bericht S. 654. — [5]) JB. f. 1885, 740. Solari's Säure ist offenbar ebenfalls mit der betreffenden Säure von Krüger zu identificiren. — [6]) Vgl. bei Solari, S. 654. — [7]) JB. f. 1883, 601. — [8]) Daselbst 604; vgl. auch JB. f. 1884, 552. — [9]) JB. f. 1885, 755. — [10]) Vgl. auch Stallard, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe.

	Monochlor-	Monobrom-	Mononitro-
o-(α-) Phtalsäure . . .	184°	176 bis 178°	212°
Anhydrid	124 bis 125,5°	133 bis 134°	?
m-(β-) Phtalsäure . . .	148° (?)	138 bis 140° (?)	161°
Anhydrid	95°	60 bis 65°	114°

W. Hammerschlag[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Chlor- und Bromderivate des Anthracens.* Dieselbe, Seiner früheren Arbeit[2]) auf dem nämlichen Gebiete sich anreihend, hat das bei 209° schmelzende *Dichloranthracen*, $C_{14}H_8Cl_2$, zum Ausgangspunkt. Letzteres wurde zunächst in *Dichloranthracentetrabromid*, $C_{14}H_8Cl_2 . Br_4$, diese, den Schmelzpunkt 178° zeigende Verbindung sodann (mittelst alkoholischen Kali's) in *Dichlordibromanthracen*, $C_{14}H_6Cl_2Br_2$, vom Schmelzpunkt 252° übergeführt. Beide Chlorbromderivate sind bereits von Schwarzer[3]) dargestellt, welcher für das erstere indessen einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt angegeben hat. Das letztere gab bei der Oxydation *Dibromanthrachinon*, $C_{14}H_6Br_2O_2$, welches in der Kalischmelze *Alizarin* lieferte und bei 265° schmolz. Graebe und Liebermann[4]) gaben für Ihr Dibromanthrachinon keinen Schmelzpunkt an; Diehl[5]) fand denselben für Sein Präparat bei 236,5°. Das Dichlordibromanthracen absorbirte wieder Brom unter Bildung von *Dichlordibromanthracentetrabromid*, $C_{14}H_6Cl_2Br_2 . Br_4$, welches aus Eisessig in weifsen, bei 212° schmelzenden Nadeln krystallisirte und durch alkoholisches Kali in *Dichlortetrabromanthracen*, $C_{14}H_4Cl_2Br_4$, umgewandelt wurde, goldgelbe, schwer lösliche, bei 380° (?) noch nicht geschmolzene Nadeln. Diese zeigten nicht mehr die Additionsfähigkeit für Brom; durch Chromsäure wurden sie zu dem schon früher (siehe oben) aus Hexabromanthracen erhaltenen *Tetrabromanthrachinon* oxydirt. — Ferner wurde das *Dichloranthracentetrachlorid*, $C_{14}H_8Cl_2 . Cl_4$, dargestellt, und zwar durch Chlorirung von in Benzol suspendirtem Anthracen,

[1]) Ber. 1886, 1106. — [2]) JB. f. 1877, 419. — [3]) Daselbst 417. — [4]) JB. f. 1869, 493. — [5]) JB. f. 1878, 656.

wobei zunächst wieder Dichloranthracen entstand [1]). Es bildete weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 187° und wurde durch alkoholisches Kali in *Tetrachloranthracen*, $C_{14}H_6Cl_4$, übergeführt, welches in goldgelben, bei 164° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Gleich zusammengesetzte Chlorverbindungen sind bereits von Graebe und Liebermann (siehe oben), Diehl [2]), sowie Liebermann und Lindemann [3]) erhalten. Hammerschlag scheint für alle diese Derivate Identität zu vermuthen und die zum Theil stark divergirenden Angaben über dieselben auf unreine Beschaffenheit der Präparate zurückführen zu wollen. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab das Tetrachloranthracen *Dichloranthrachinon*, $C_{14}H_6Cl_2O_2$, in goldgelben Nadeln, welche in der Kalischmelze reines *Alizarin* lieferten und deren Schmelzpunkt bei 205° lag [4]). Das Dichloranthracentetrachlorid schien durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35 zu einer *Dichlorphtalsäure* oxydirt zu werden. — Die genetischen Beziehungen der erwähnten Verbindungen erhellen aus folgender Uebersicht:



[1]) Vgl. Perkin, JB. f. 1871, 488. — [2]) JB. f. 1878, 424. — [3]) JB. f. 1880, 500. — [4]) Vgl. dagegen die Angabe von Kircher, bei Solari, S. 652.

Nitroverbindungen der Fettreihe.

N. Ssokolow[1]) studirte das Verhalten des *Nitroäthans* gegen Alkalien[2]). Natriumcarbonat wirkte in verdünnter Lösung selbst beim Erwärmen nicht ein; es wurde daher, in möglichst wenig Wasser gelöst, im zugeschmolzenen Rohr bei 100 bis 130° zur Reaction gebracht und auf 10 g der Nitroverbindung die gleiche Gewichtsmenge des wasserfreien Salzes angewandt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich nur eine geringe Menge Gas, Ammoniak machte sich nicht bemerklich. Es hatte sich ein braun gefärbtes *Oel* ausgeschieden, welches nach Zusatz von Aetznatron mit Wasserdampf abdestillirt und dann mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dasselbe hatte die Zusammensetzung C_6H_9NO, womit auch die Dampfdichte stimmte; es siedete unter einem Druck von 772 mm bei 175° und besafs ein specifisches Gewicht = 1. Von Kali wurde es auch in kochender, alkoholischer Lösung nicht angegriffen, ebenso wenig schien Salzsäure darauf einzuwirken. Der Formel nach könnte es das Trivinylderivat des Hydroxylamins sein, doch ist es nach Ssokolow nicht als solches aufzufassen. Daneben hatte sich noch salpetrige Säure gebildet. Nach dem Mengenverhältnifs, in welchem letztere und der ölförmige Körper entstanden waren — die salpetrige Säure wurde mittelst Bleihyperoxyds bestimmt[3]) — schienen dies die alleinigen Zersetzungsproducte des Nitroäthans zu sein[4]). Aetznatron, im Verhältnifs 1 : 6 in Wasser gelöst, wirkte auf dasselbe unter Bildung der gleichen Producte ein; mittelst wässerigalkoholischen Ammoniaks wurde das erwähnte Oel ebenfalls erhalten. — Aus diesen Versuchen zieht Ssokolow den Schlufs, dafs der Stickstoff im *Nitroäthan* weder in der Form der Nitro- oder der Nitritgruppe, noch in derjenigen eines Hydroxylaminrestes vorhanden sei.

Nach P. Alexejew[5]) enthalten die *Nitroderivate der Fettreihe* die sogenannte Isonitrosogruppe oder, was damit gleich-

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 540. — [2]) Vgl. V. Meyer und Stüber, JB. f. 1872, 289. — [3]) Vgl. JB. f. 1862, 580, 581; f. 1864, 699. — [4]) Die Zersetzungsgleichung ist nicht angegeben. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 46, 266.

bedeutend ist, einen zweiwerthigen Hydroxylaminrest. Vor einiger Zeit hatte Er[1]) bereits für diese Körperclasse die allgemeine Formel R=(–O–NOH–)[2]) aufgestellt. Für das *Nitroäthan* hält Er jetzt indessen die Structur CH_3–C(OH)=NOH für wahrscheinlicher [entsprechend also dem Ausdruck R≡(–OH, =NOH) für die *primären Nitroverbindungen* überhaupt], wonach jenes als *Isonitrosoalkohol*[3]) erscheint. Diese Auffassung ist ganz analog derjenigen, welche Lossen[4]) neuerdings für die Benzhydroxamsäure (resp. Benzoximsäure) befürwortet hat; sie nähert sich ferner den Ansichten von Kissel[5]), welcher das Nitroäthan als Acethydroxamsäure, CH_3–CO–NH(OH)[6]), betrachtet, und von Thomsen[7]), welcher dasselbe für Nitrosoalkohol, CH_3–CH(OH) –NO, hält[8]). Die Bildung des Nitroäthans findet nach Alexejew in den durch die folgenden Gleichungen ausgedrückten Phasen statt: CH_3–CH_2J + NO_2Ag = CH_3–CJ=NOAg + H_2O = CH_3 –C(OH)=NOH + AgJ; einen thatsächlichen Anhalt dafür findet Er in den Beobachtungen von Brunner[9]) über das Verhalten des Benzyljodids gegen Silbernitrit. Die *Aethylnitrolsäure* betrachtet Er als ein Nitrit der Constitution CH_3–C(OH)=NO(NO).

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

G. Ciamician und P. Silber[10]) setzten eine Lösung von *Nitrobenzol* in *Alkohol* der Einwirkung des *Sonnenlichtes* aus. Nach

---

[1]) In der dritten Auflage Seiner „Organischen Chemie", Kiew 1884. — [2]) Auf die tertiären Nitroverbindungen scheint dieselbe kaum anwendbar. — [3]) Resp. *Acetoximsäure*. — [4]) JB. f. 1885, 868. — [5]) JB. f. 1882, 453; f. 1883, 607; vgl. auch JB. f. 1884, 583. Die Arbeiten wurden in Alexejew's Laboratorium ausgeführt. — [6]) Eine ganz ähnliche Formel hatte übrigens schon Geuther (JB. f. 1874, 330) aufgestellt. — [7]) Vgl. Dessen im JB. f. 1885, 181 f. besprochenen „Thermochemische Untersuchungen", Bd. 4. — [8]) Die durch die Formeln CH_3-CO-NH(OH), CH_3-C(OH)=NOH und CH_3-CH(OH)-NO dargestellten Atomgruppirungen können zweifelsohne durch Wasserstoffwanderung und Bindungswechsel leicht in einander übergehen (*C. L.*). — [9]) JB. f. 1876, 389. — [10]) Ber. 1886, 2899.

fünf bis sechs Monaten wurde zu der Flüssigkeit, welche eine braune Färbung und schwach saure Reaction angenommen hatte, verdünnte Schwefelsäure gefügt und destillirt. Mit den ersten Antheilen des Alkohols ging etwas *Aldehyd* über, nachher fast die Gesammtmenge des Nitrobenzols in unverändertem Zustande. Die rückständige Flüssigkeit wurde alsdann mit Alkali übersättigt und im Dampfstrome weiter destillirt; dabei wurden einige Tropfen schweren Oels gewonnen, in welchem *Anilin* und eine Base von chinolinartigem Geruch enthalten waren. Letztere bestand wahrscheinlich aus *Chinaldin*, dessen Bildung unter diesen Verhältnissen leicht zu verstehen und etwa durch die Gleichung $C_6H_5NO_2 + 2C_2H_6O = C_{10}H_9N + 4H_2O$ auszudrücken sein würde. — Der beschriebene Versuch wurde veranlafst durch die vorher vom Erstgenannten [1]) gemachte Beobachtung, dafs Alkohol unter dem Einflufs des Sonnenlichtes reducirend auf *Chinon* einwirke. Bezüglich dieser Reaction überzeugten sich Dieselben noch durch den Gegenversuch, dafs sie in der That durch die Insolation bedingt werde.

R. Anschütz und F. Heusler [2]) bewirkten eine partielle Amidirung *mehrfach nitrirter Benzolderivate*, indem Sie zu deren alkoholischer Lösung eine Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol unter Abkühlung zutropfen liefsen. Mittelst dieses Verfahrens, welches sich an die von Kekulé [3]) beschriebene Methode anlehnt, erhielten Sie aus *m-Dinitrobenzol m-Nitranilin*; ferner aus *o-p-Dinitrotoluol* das von Nölting und Collin [4]) durch Nitriren von o-Toluidin dargestellte *p-Nitro-o-amidotoluol*. Diese Base schmolz, aus Wasser umkrystallisirt, bei 104 bis 105°, ihre *Acetverbindung* [5]) bei 150 bis 151°. Das isomere o-Nitro-p-amidotoluol [6]) vom Schmelzpunkt 78° entstand bei dieser Reaction nicht. Da nun letzteres als alleiniges Product bei der Behandlung von o-p-Dinitrotoluol mit Schwefelammonium in der Kälte sich bildet, so ergiebt sich daraus eine bemerkenswerthe Divergenz bezüglich des Angriffs-

[1]) Dieser JB.: Chinone. — Vgl. auch die Untersuchungen von Klinger; diesen JB.: Ketone. — [2]) Ber. 1886, 2161. — [3]) JB. f. 1866, 552. — [4]) JB. f. 1884, 661, 702. — [5]) Daselbst 703. — [6]) Daselbst 660.

punktes der beiden Reductionsmittel [1]). — Wird übrigens der Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Dinitrotoluols unter gleichzeitigem Erhitzen eingeleitet, so resultiren nach der Mittheilung von Limpricht [2]) beide Nitroamidoverbindungen neben einander.

V. v. Richter [3]) prüfte das Verhalten von *p-* und *o-Mononitrotoluol* gegen Chromylchlorid [4]), über dessen Einwirkung auf Cymol Er bereits früher [5]) Mittheilung gemacht hatte. Je 20 g *p-Mononitrotoluol* wurden in 80 bis 100 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 45 g Chromylchlorid vorsichtig hinzugefügt. Im Laufe einiger Tage fiel dann die *Doppelverbindung* $C_6H_4(NO_2)CH_3 . 2CrO_2Cl_2$ in Form eines dunkelbraunen Pulvers aus, dessen Bildung durch Erwärmen etwas befördert werden konnte. Beim Eintragen in Wasser zersetzte sich dasselbe unter Abscheidung von *p-Mononitrobenzaldehyd*, welcher, von geringen Mengen durch weitergehende Oxydation entstandener *p-Nitrobenzoësäure* auf üblichem Wege getrennt, in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. des Ausgangsmaterials gewonnen wurde. Er schmolz bei 107° und gab mit Dimethylanilin das von O. Fischer [6]) beschriebene Condensationsproduct. Die Nitrirung des p-Mononitrobenzaldehyds zu o-p-Dinitrobenzaldehyd gelang nicht. Ebenso wenig konnte letzterer aus *Dinitrotoluol* und Chromylchlorid erhalten werden; es fand keine Einwirkung statt. — Aus *o-Mononitrotoluol* wurde bei der Behandlung mit Chromylchlorid ebenfalls eine dunkelbraune *Doppelverbindung* gewonnen, deren Spaltung durch Wasser indessen zum gröfsten Theil in der Art verlief, dafs die ursprünglichen Componenten zurückgebildet wurden. Daneben konnten aber als Oxydationsproducte aus der wässerigen Lösung auch

---

[1]) Dieses Verhalten eines mehrfach nitrirten Benzolderivates bei der Reduction bildet sonach ein Gegenstück zu demjenigen mehrfach alkylirter aromatischer Verbindungen bei der Oxydation; vgl. diesen JB. S. 590. (*C. L.*) — [2]) JB. f. 1885, 874; vgl. auch die daselbst S. 878 f. besprochene Abhandlung von Graeff. — [3]) Ber. 1886, 1060. — [4]) Etard, JB. f. 1877, 326; f. 1878, 319; f. 1881, 234; vgl. auch Bornemann, JB. f. 1884, 1040. — [5]) In Gemeinschaft mit Schlüchner, daselbst 540. — [6]) JB. f. 1881, 452. Ueber den p-Nitrobenzaldehyd vgl. ferner Friedländer, daselbst 808; Basler, JB. f. 1883, 867.

o-Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 145°, aus dem unlöslichen Oele mittelst Natriumdisulfitlösung der *o-Mononitrobenzaldehyd* abgeschieden werden. Letzterer gab die Indigoreaction von Baeyer und Drewsen[1]). Vielfach modificirte Versuche, eine bessere Ausbeute an dem Aldehyd zu erreichen, führten nicht zum Ziel. — Die Einwirkung des Chromylchlorids auf Nitrotoluol bei 150 bis 170° ist bereits von Etard[2]) studirt worden, nach welchem dabei *Mononitrotoluchinon* entstehen soll; v. Richter erhielt bei der Wiederholung dieses Versuchs mit p-Nitrotoluol nur p-Nitrobenzoësäure, mit deren Eigenschaften übrigens die über jenes Chinon gemachten Angaben nahe übereinstimmen; die Zusammensetzung beider Verbindungen würde ja die gleiche sein. Aus Nitrobenzol soll ferner nach Etard[2]) analog *Mononitrobenzochinon* resultiren; einen derartigen Körper vermochte jedoch v. Richter nicht zu gewinnen.

H. Goldschmidt und M. Hönig[3]) berichteten über *Monochlornitrotoluole*, welche beim Nitriren von p- und o-Chlortoluol entstehen, sowie über daraus zu erhaltende *Monochlortoluidine*. Sie fanden dabei die Angaben von Engelbrecht[4]) über die Nitrirungsproducte des p-Chlortoluols im Wesentlichen bestätigt, wie das übrigens vorauszusehen war, weil die betreffenden Verbindungen mit ziemlich den gleichen Eigenschaften auch auf anderem Wege einerseits von Beilstein und Kuhlberg[5]), andererseits von Gattermann und Kaiser[6]) erhalten worden sind. Die abweichenden Angaben von Wroblewsky[7]), sowie Henry und Radziszewski[8]) klärten sich, wie aus Nachstehendem hervorgeht, dahin auf, dafs Dieselben ein Gemisch von p- mit o-Chlortoluol verarbeitet hatten. — Das *p-Monochlortoluol* war nach der Methode von Sandmeyer[9]) dargestellt und siedete bei 155,5°[10]).

---

[1]) JB. f. 1882, 636. Ueber den o-Nitrobenzaldehyd vgl. auch Einhorn, JB. f. 1884, 1038. — [2]) Vgl. die betreffende Note auf voriger Seite. — [3]) Ber. 1886, 2438. — [4]) JB. f. 1874, 382. — [5]) JB. f. 1872, 361. — [6]) JB. f. 1885, 736. — [7]) JB. f. 1869, 682; f. 1870, 765; f. 1873, 355. — [8]) JB. f. 1869, 682 f. — [9]) JB. f. 1884, 467. — [10]) Die sämmtlichen Siedepunktsangaben in der vorliegenden Abhandlung beziehen sich offenbar, auch wenn dies nicht ausdrücklich bemerkt ist, auf einen Barometerstand von circa 720 mm.

Beim Nitriren mit der dreifachen Menge rauchender Salpetersäure entstand neben den Mononitroderivaten viel *Monochlordinitrotoluol*, welches aus Aether in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 76° krystallisirte. Die Bildung desselben konnte indessen vermieden werden, indem so verfahren wurde, dafs zu 100 g des Chlortoluols ein Gemisch von 120 g concentrirter Salpetersäure mit 170 g Schwefelsäure unter Abkühlung hinzugefügt wurde. Aus dem nach einiger Zeit durch Wasser gefällten Oel wurden durch Destillation zwei Mononitroderivate abgeschieden. Das erste, unter einem Druck von 718 mm bei 239,5 bis 240° siedend und aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 38° krystallisirend, war mit dem *p-Monochlor-o-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, Cl_{[4]})$, von Beilstein und Kuhlberg und jedenfalls auch der *β*-Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure lieferte es *p-Monochlor-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, Cl_{[4]})$, welches unter einem Druck von 722 mm bei 237° siedete und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 21 bis 22° erstarrte. Das *Hydrochlorid*, $C_7H_8ClN.HCl$, das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, und die bei 130 bis 131° schmelzende *Acetverbindung*, $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$, krystallisirten nadelförmig. Wenn bei der Reduction die Temperatur zu sehr stieg, entstand daneben noch eine schwerer flüchtige, feste Verbindung, wahrscheinlich *Dichlor-o-toluidin*. Das andere Product der Nitrirung des p-Chlortoluols siedete bei etwa 250 bis 253°; es konnte nicht zum Erstarren gebracht werden, offenbar, weil es nicht gelungen war, das niedriger siedende Isomere ganz daraus zu entfernen. Doch war es zweifelsohne mit dem *p-Monochlor-m-nitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, Cl_{[4]})$, von Gattermann und Kaiser, sowie mit der *α*-Verbindung von Engelbrecht identisch (siehe oben). Dies ergab sich namentlich bei der Reduction, welche neben einem schwer flüchtigen, bei 66° schmelzenden Product, das vermuthlich ein *Dichlor-m-toluidin* war, bei circa 228 bis 230° übergehendes und bei 28° schmelzendes *p-Monochlor-m-toluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[4]})$, lieferte. Das *Hydrochlorid*, $C_7H_8ClN.HCl$, krystallisirte in Täfelchen, die *Acetverbindung*, $C_7H_6Cl(NH-C_2H_3O)$, in langen Nadeln

vom Schmelzpunkt 96 bis 97°. — *o-Monochlortoluol*, aus o-Toluidin dargestellt und bei 155° siedend, gab ein bei 248 bis 250° übergehendes, ölförmiges *Mononitroproduct*, welches bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein *Oel* und eine krystallinisch erstarrende Verbindung lieferte. Ersteres destillirte um 228 bis 236° und wurde noch nicht genauer untersucht; letztere siedete bei 725 mm Druck zwischen 236 und 237° und erwies sich als ein *Monochlortoluidin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[2]}, NH_2)$. Dieses krystallisirte aus Ligroïn in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 83°. Das *Nitrat* bildete Tafeln, welche bei 163 bis 164° schmolzen. Mit dieser Base ist ohne Zweifel das feste Chlortoluidin von Wroblewsky, sowie Henry und Radziszewski identisch (siehe S. 663), welches diese Chemiker irrthümlicherweise als Derivat des p-Chlortoluols ansahen.

Aus einer Notiz von E. Nölting[1]) über *Mononitrobenzylchloride* ist in Bezug auf frühere Erörterungen[2]) nur zu erwähnen, dafs, wie es scheint, Derselbe eine unter besonderen Bedingungen bei der Nitrirung des Benzylchlorids statthabende Bildung von Metasubstitutionsproduct, neben Para- und Orthoderivat, wie solche von Abelli[2]) behauptet war, nicht geradezu in Abrede stellen will.

E. Bamberger[3]) fand, dafs aus *o-Mononitrobenzylchlorid* durch Einwirkung von Cyankalium neben dem Nitril der auf diese Weise von Gabriel und Borgmann[4]) erhaltenen o-Nitrophenylessigsäure noch mehrere Condensationsproducte entstehen. Er operirte dabei so, dafs Er die alkoholische Lösung von 21 g o-Nitrobenzylchlorid zu einer Lösung von 7 g Cyankalium in wenig Wasser hinzutropfen liefs, die violettroth gefärbte Flüssigkeit während sechs bis sieben Stunden zum Sieden erhitzte und dann mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser versetzte. Dieses rief eine anfangs ölige, doch bald krystallinisch erstarrende Fällung hervor, welche sich dann mit Büscheln schwach gelber Nadeln bedeckte. Die gesammte Ausscheidung wurde mit der 80- bis 100fachen Menge kochenden Wassers behandelt, welches

---

1) Ber. 1886, 137 (Notizen IV). — 2) JB. f. 1884, 585. — 3) Ber. 1886, 2635. — 4) JB. f. 1883, 1147.

o-Mononitrobenzylcyanid aufnahm und beim Erkalten eine Krystallisation breiter Nadeln dieser Verbindung ergab. Dieselbe schmolz, in naher Uebereinstimmung mit den Angaben Salkowski's [1]), bei 82,5°; mit Alkali gab sie eine tief blauviolette Färbung [2]). Der Schmelzpunkt der daraus mit Salzsäure entstehenden *o-Nitrophenylessigsäure* wurde bei 137,5° beobachtet. Der vom o-Nitrobenzylcyanid befreite Krystallkuchen bestand zum gröfsten Theil aus einer in Benzol löslichen Substanz, welche, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem und schliefslich aus Alkohol, in kurzen, dicken, häufig kugelförmig aggregirten, weifsen Prismen vom Schmelzpunkt 110,5° erhalten wurde. Dieselbe besafs die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_3O_4$; sie bildet sich, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, durch Condensation eines Moleküls o-Nitrobenzylcyanid mit einem Molekül o-Nitrobenzylchlorid unter dem Einflufs von Cyankalium, nach der Gleichung: $(NO_2)C_6H_4-CH_2(CN) + CH_2Cl-C_6H_4(NO_2) = (NO_2)C_6H_4-CH(CN)-CH_2-C_6H_4(NO_2) + HCl$, und ist als *Dinitromonocyandibenzyl* zu bezeichnen [3]). Gegen Salzsäure war der Körper äufserst beständig. Durch Natron, oder besser kohlensaures Kalium, wurde er in eine um die Elemente eines Moleküls Wasser ärmere *Verbindung* $C_{15}H_9N_3O_3$ übergeführt, welche aus der alkalischen Lösung durch Säurezusatz ausfällt und dann aus Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 235 bis 238° krystallisirt; sie hat vermuthlich ihre Entstehung einer inneren Oxydation zu verdanken; es scheint in ihr nämlich das Imid einer Azoxysäure vorzuliegen [4]). Dieselbe Substanz findet sich auch, an Menge zwar sehr zurücktretend, in der ursprünglichen, von den krystallinischen Ausscheidungen abgegossenen, wässerigen Lösung, eine Thatsache, welche durch den Kaliumcarbonatgehalt des verwendeten Cyankaliums leicht zu erklären ist. Der nach dem successiven Be-

---

[1]) JB. f. 1884, 1217. — [2]) Vgl. ähnliche Angaben von Czumpelik (JB. f. 1870, 803) und Perkin (JB. f. 1883, 767). — [3]) Ueber die analoge Synthese von Dinitrostilbenen vgl. die Arbeiten von Elbs, sowie Demselben und Bauer, diesen Bericht, S. 670 u. 671. — [4]) Vgl. Homolka, JB. f. 1884, 1038.

handeln jener Ausscheidungen mit heifsem Wasser und Benzol schliefslich unlöslich verbleibende Rückstand, dessen Quantität ebenfalls nicht bedeutend war, löste sich auch in Alkohol nur wenig auf, besser in Eisessig, woraus er in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 190,5° krystallisirte. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{22}H_{14}N_4O_5$. Dieses *Condensationsproduct* entsteht unter dem Einflufs von Kaliumcarbonat aus je einem Molekül Dinitromonocyandibenzyl und o-Nitrobenzylchlorid, gemäfs der Gleichung: $C_2(CN)H_3(C_6H_4NO_2)_2 + CH_2Cl{-}C_6H_4NO_2 = C_{22}H_{14}N_4O_5 + HCl + H_2O$, wie auch in diesem Fall durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde; es dürfte dabei wieder ein innerer Oxydationsprocefs anzunehmen sein.

S. Gabriel und M. Koppe[1]) fanden, dafs *Phenylnitromethan*, $C_6H_5{-}CH_2NO_2$, welches Ersterer[2]) aus der Dinatriumverbindung des Nitrobenzyloxyphtalids[3]) gewonnen hatte, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf circa 150° sich den rein aliphatischen, primären Nitroalkylen ganz gleich verhalte, also in Benzoësäure und Hydroxylamin gespalten werde. Mit alkoholischer Natronlauge gab das Phenylnitromethan einen weifsen, krystallinischen Brei, der jedenfalls *Phenylnatriumnitromethan* enthielt, doch konnte letzteres nicht in reinem Zustande isolirt werden. *Phenyldibromnitromethan*, $C_6H_5{-}CBr_2NO_2$, wurde, allerdings gemengt mit etwas Phenylnitromethan, durch Einwirkung von Bromwasser auf die erwähnte *Dinatriumverbindung des Nitrobenzyloxyphtalids* erhalten, nach der Gleichung: $\overline{O{-}CO{-}C_6H_4{-}C}(ONa){-}CNa(NO_2)C_6H_5 + 2\,Br_2 = 2\,NaBr + C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5{-}CBr_2NO_2$. Es stellte eine beinahe farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch vor; mit Zinn und Salzsäure behandelt, ging es in Benzoësäure über. Bei dem Versuch, das entsprechende Dijodderivat durch Hinzufügen von Jod in Jodkaliumlösung zu der wässerigen Lösung der Dinatriumverbindung zu erhalten, resultirte an dessen Stelle eine aus Alkohol in nahezu farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° krystallisirende *Verbin-*

---

[1]) Ber. 1886, 1145. — [2]) JB. f. 1885, 1493. — [3]) Im Original ist dieselbe als *Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids* bezeichnet.

dung C_7H_5NO oder $C_{14}H_{10}N_2O_2$, welche sich als identisch mit dem von Koreff[1]) beschriebenen Oxydationsproduct des Diphenylglyoxims erwies. Der genannte Chemiker hatte begreiflicherweise die zweite Formel, entsprechend der Structur $C_6H_5-\overline{C=NO-NO=C}-C_6H_5$, angenommen, indessen könnte der Verbindung auch die erste Formel und die Structur $C_6H_5-C\equiv N=O$ oder $C_6H_5-\overline{C=N-O}$ zukommen. Durch die Bestimmung der Dampfdichte liefs sich das nicht entscheiden, da bei der Vergasung Umwandlung in das isomere *Phenylisocyanat* erfolgte[2]).

E. Nölting und C. Geifsmann[3]) berichteten über *Nitro-p-xylole* und daraus zu erhaltende Amidoderivate. Durch 24stündiges Erwärmen von 20 g p-Xylol mit 80 g rauchender Salpetersäure und 40 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhielten Sie die beiden schon länger bekannten Dinitro-p-xylole[4]), neben welchen das dritte, von Lellmann[5]) entdeckte Dinitroderivat nicht aufgefunden wurde, vermuthlich, weil der Versuch nicht mit gröfseren Materialmengen ausgeführt war. Das bei 94° schmelzende, „würfelförmige“[6]) *Dinitro-p-xylol* gab bei der Reduction ein in Nädelchen vom Schmelzpunkt 75° krystallisirendes *Diamido-p-xylol*, dessen *Hydrochlorid* mit Eisenchlorid kein Chinon, mit Natriumnitrit dagegen einen Körper vom Verhalten der Azimidoverbindungen lieferte; es lag also ein o-Diamin vor, und das entsprechende Dinitroderivat besitzt die Structur $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[3]}, CH_{3[4]})$. Von alkoholischem Ammoniak wurde letzteres erst im Rohr bei 150° angegriffen; das dabei entstehende, gelbe *Mononitroamido-p-xylol* ist noch nicht genauer untersucht. Das bei 124° schmelzende, Nadeln bildende *Dinitro-p-xylol* wurde zu einem *Diamido-p-xylol* reducirt, welches in Nadeln vom Schmelzpunkt 101,5 bis 102,5° sublimirte, und dessen *Hydrochlorid*

---

1) Dieser JB.: Chinone. — 2) Diese interessante Umsetzung ist ganz analog der Reaction, durch welche Beckmann (dieser Bericht, Seite 670), vom Diphenylketoxim ausgehend, zum Benzophenylimidchlorid gelangte. (*C. L.*) — 3) Ber. 1886, 144. — 4) Vgl. JB. f. 1881, 399. — 5) JB. f. 1885, 772. — 6) Die Krystallform ist monosymmetrisch; vgl. JB. f. 1882, 368, 463.

mit Natriumnitrit einen braunen Farbstoff, mit Diaziden chrysoïdinartige Producte und mit Nitrosodimethylanilin eine dem Toluylenblau von Witt[1]) homologe Verbindung erzeugte; alle diese Reactionen sprechen für ein m-Diamin; dem zu Grunde liegenden Dinitroderivat kommt daher die Constitution $C_6H_2(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]})$ zu. Diese Beobachtungen bestätigen somit die Resultate, zu welchen schon Lellmann (siehe oben) gelangt war. — Durch 16 stündiges Erwärmen von 20 g p-Xylol mit 80 g rauchender Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das *Trinitro-p-xylol*[2]) gewonnen; dasselbe schmolz bei 139 bis 140°. Es wurde durch drei Tage lang fortgesetztes Kochen mit alkoholischem Ammoniak in *Dinitro-p-xylidin* übergeführt, welches aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 202 bis 203° krystallisirte und bei der Elimination der Amidogruppe das m-Dinitro-p-xylol (vom Schmelzpunkt 124°) ergab, folglich die Structur $C_6H(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NH_{2[3]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]})$ zu eigen hatte.

F. Mayer[3]) reducirte *Trinitropseudocumol* durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung, welche Er dabei auf Siedetemperatur erhitzte. Durch diese kleine Abänderung des von Fittig und Laubinger[4]) befolgten Verfahrens gewann Er zwar nur eine Spur des von Diesen erhaltenen *Mononitropseudocumidins*, dafür aber, in einer Ausbeute von 50 Proc. der angewandten Substanz, eine *Säure* $C_9H_{12}N_2SO_5$, welche aus der mit etwas Salzsäure versetzten, wässerigen Lösung in gelblichweifsen Blättern krystallisirte, in Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff unlöslich war und bei circa 240° unter gleichzeitiger Verkohlung schmolz. Bei der Bildung dieser Säure, deren Constitution noch aufzuklären bleibt, handelt es sich offenbar um ein intramolekulares Oxydationsphänomen. Analysirt wurden noch das *Calcium-*, *Baryum-* und *Bleisalz*, ferner ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes *Reductionsproduct* der Säure, die betreffenden Formeln indessen noch nicht mitgetheilt.

---

[1]) JB. f. 1879, 1174. — [2]) Fittig und Glinzer, JB. f. 1865, 537. — [3]) Ber. 1886, 2312. — [4]) JB. f. 1868, 367.

E. Beckmann[1]) liefs auf *Diphenylacetoxim*, $(C_6H_5)_2C=NOH$[2]), welches Er durch eintägiges Kochen einer weingeistigen Lösung von Benzophenon mit dem Doppelten der stöchiometrisch erforderlichen Menge salzsauren Hydroxylamins in Nädelchen vom Schmelzpunkt 140° gewonnen hatte, ein Gemenge von Phosphorpenta- und -oxychlorid einwirken. Es erfolgte eine lebhafte Reaction, welche durch Kühlung, am besten mit Eiswasser, gemäfsigt wurde. Nach deren Vollendung wurde die Masse durch Destillation unter vermindertem Druck vom Phosphoroxychlorid befreit und sodann mit der sechs- bis achtfachen Menge Petroläther behandelt, die Lösung abgegossen und, zuletzt im Vacuum, eingedampft. Es hinterblieb ein Oel, welches zu farblosen, rhombischen Tafeln von stechendem Geruch und dem Schmelzpunkt 41° erstarrte. In diesen wurde das von Wallach[3]) entdeckte *Benzanilchlorid* (*Benzophenylimidchlorid*), $C_6H_5-CCl=NC_6H_5$, erkannt; das in erster Phase, nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2C=N(OH)+PCl_5=POCl_3+HCl+(C_6H_5)_2C=NCl$, offenbar entstandene *Benzophenonchlorimid* hatte also eine Umlagerung im Sinne der Gleichung: $C_6H_5-C(C_6H_5)=NCl = C_6H_5-CCl=N(C_6H_5)$ erfahren[4]). Die Ueberführung des Diphenylketoxims in Benzanilchlorid gelang übrigens auch durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid allein, ohne Zusatz von Pentachlorid. Beim Uebergiefsen mit 90 procentigem Alkohol gab das Imidchlorid bei 161° schmelzendes *Benzanilid*, mit Natriummalonsäureäther die von Just[5]) beschriebenen Condensationsproducte: *Anilbenzenylmalonsäureäther* (Schmelzpunkt 75°) und *α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäureäther* (Schmelzpunkt 264° uncorr.).

K. Elbs[6]) brachte eine Notiz über die Bildung von *o-Dinitrostilben*, $(NO_2)C_6H_4-CH=CH-C_6H_4(NO_2)$, aus *o-Nitrobenzyl-*

---

[1]) Ber. 1886, 988. — [2]) Janny, JB. f. 1882, 758; V. Meyer, JB. f. 1883, 611; Spiegler, JB. f. 1884, 844. — [3]) und Hoffmann, JB. f. 1875, 673; siehe auch JB. f. 1876, 791. — [4]) Die Analogie dieses Vorganges mit dem von Gabriel und Koppe beobachteten Umlagerungsfalle ist bereits gelegentlich des Referates über Deren Abhandlung hervorgehoben worden; siehe diesen Bericht S. 668. — [5]) JB. f. 1885, 952, 1343. — [6]) J. pr. Chem. [2] 34, 340.

chlorid durch Einwirkung von Kalilauge; eine Reaction, welche derjenigen ganz analog ist, vermittelst welcher Strakosch[1]) das p-Dinitrostilben erhielt[2]). Genaueres über den neuen Körper wurde noch nicht berichtet, sondern nur mitgetheilt, dafs derselbe durch F. Bauer weiter untersucht werde. — p-Dibromstilben konnte nach derartiger Methode nicht gewonnen werden; das *p-Monobrombenzylbromid* wurde beim Eingiefsen seiner alkoholischen Lösung in wässerige Kalilauge nicht angegriffen, beim Kochen mit alkoholischem Kali aber in *p-Monobrombenzylalkohol*, vom Schmelzp. 69° [3]), und merkwürdigerweise *p-Monobrombenzoësäure-Aethyläther* umgewandelt, an welches letzteren Stelle man bei normalem Verlauf der Umsetzung p-Brombenzyl-Aethyläther hätte erwarten sollen. Der p-Brombenzoësäureester stellte eine farblose, leicht bewegliche, birnenartig riechende Flüssigkeit vor, welche ein höheres specifisches Gewicht als Wasser und unter einem Druck von 713 mm den Siedepunkt 236° (uncorr.) zeigte. Beim Verseifen, welches nur schwierig erfolgte, resultirte bei 248° schmelzende *p-Monobrombenzoësäure*.

Derselbe und F. Bauer[4]) führten auch eine Untersuchung über das *p-Dinitrostilben*, $(NO_2)C_6H_4-CH=CH-C_6H_4(NO_2)$, aus. Bei der Darstellung desselben, sowie des als Ausgangsmaterial dienenden *p-Mononitrobenzylchlorids* verfuhren Sie nach den Vorschriften von Strakosch[5]), dessen Angaben über die Eigenschaften des p-Dinitrostilbens sich als exact herausstellten. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse wurde ermittelt, dafs 100 Thle. Schwefelkohlenstoff bei 17° 0,209 Thle., 100 Thle. Chloroform bei 19° 1,139 Thle. p-Dinitrostilben aufnehmen. In concentrirter Schwefelsäure löste dieses sich ziemlich leicht, wurde aber durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt. Von Kaliumpermanganat wurde es kaum angegriffen, beim Erwärmen mit

---

[1]) JB. f. 1873, 376. — [2]) Ueber einen ähnlichen Condensationsvorgang vgl. Bamberger, dieser Bericht S. 666. — [3]) Jackson und Lowery haben den Schmelzpunkt dieses Alkohols zuerst (vgl. JB. f. 1877, 536) ebenfalls bei 69° beobachtet; später (siehe JB. f. 1880, 480) gab Ersterer jedoch dafür 77° an; vgl. auch JB. f. 1881, 395. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 343. — [5]) Vgl. das voranstehende Referat, sowie JB. f. 1873, 710.

Chromsäure in Eisessig dagegen zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. In Pulverform zu dünner Schicht ausgebreitet, absorbirte es Bromdämpfe unter Bildung von *p-Dinitrostilbendibromid*, $(NO_2)C_6H_4-CHBr-CHBr-C_6H_4(NO_2)$, einer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mehr oder weniger unlöslichen, weifsen, krystallinischen Substanz, die bei der Analyse etwas zu niedrige Zahlen für den Bromgehalt gab. Beim Erhitzen schmolz das Bromid erst über 300°, spaltete jedoch schon von 110° an Bromwasserstoff ab. Durch Kaliumacetat in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung wurde es bei 160° in *p-Dinitrohydrobenzoïndiacetat*, $(NO_2)C_6H_4-CH(O-C_2H_3O)-CH(O-C_2H_3O)-C_6H_4(NO_2)$, umgewandelt, welches sich in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther ziemlich leicht löste und daraus in gelben Kryställchen erhalten wurde. Letztere bräunten sich bei 210° und schmolzen gegen 340°. Leider waren sie so wenig gut ausgebildet, dafs es sich nicht feststellen liefs, ob auch an diesem Derivat die interessante Isomerie der Hydro- und Isohydrobenzoïnverbindungen sich bethätige. Durch die, wie erwähnt, beim Erhitzen des p-Dinitrostilbendibromids eintretende Bromwasserstoffabspaltung entstand *p-Dinitrotolan*, $(NO_2)C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4(NO_2)$, welches in gelben, bei 288° schmelzenden Nadeln sublimirte; es wurde am vortheilhaftesten durch Erwärmen des Bromids mit Natronkalk auf 180°, Ausziehen der Masse mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether erhalten, aus welchem es sich in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers abschied. — Aus dem nach der Krystallisation des p-Nitrobenzylchlorids verbleibenden, *o-Nitrobenzylchlorid* enthaltenden Oele [1]) erhielten Elbs und Bauer durch Erhitzen mit ziemlich concentrirter, wässeriger Kalilauge auf 200° zwei chlorfreie *Säuren*, von welchen die in gröfserer Menge auftretende gelb, die andere braunroth gefärbt war. Dieselben konnten noch nicht völlig von einander getrennt werden; immerhin wurde das Gemisch, in der Voraussetzung, dafs die Verbindungen stellungsisomer mit einander seien, einer Analyse unterworfen, aus deren Ergebnissen indessen eine wahrscheinliche Formel nicht abzuleiten war.

1) Vgl. Nölting, diesen Bericht S. 665.

R. Anschütz und E. Romig[1]) kamen bei der Fortführung Ihrer Untersuchungen[2]) über die *Nitrirungsproducte aus unsymmetrischem Diphenyläthan*, welches letztere Sie nach der Vorschrift von Silva[3]) dargestellt hatten, zu folgenden Resultaten: Die bei 106 bis 107° schmelzenden, farblosen, prismatischen Krystalle der Formel $C_{14}H_{13}NO_3$ sind als *Diphenyläthylenglycolmononitrit*, $(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2(ONO)$, zu betrachten. Die langen, hellgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt früher bei 79 bis 80° gefunden, jetzt aber als thatsächlich bei 87 bis 88° liegend erkannt wurde, besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$ und sind identisch mit der aus dem erstgenannten Product mittelst Acetylchlorids erhaltenen Substanz, deren Schmelzpunkt früher zu 86° angegeben wurde; sie sind als *Diphenylvinylnitrit*, $(C_6H_5)_2C=CH(ONO)$, aufzufassen. Die bei 149° (genauer 148 bis 149°) schmelzenden Krystalle endlich, von tiefgelber Farbe, scheinen nicht $C_{14}H_{12}N_2O_4$, sondern $C_{14}H_{10}N_2O_4$ zu sein, also, gleich der vorigen Verbindung, nicht mehr direct vom Diphenyläthan, sondern vielmehr vom Diphenyläthylen zu deriviren; sie stellen wahrscheinlich das *Diphenylnitrovinylnitrit*, $(C_6H_5)_2C=C(NO_2,ONO)$, vor, werden aber einstweilen kurzweg als „*Dinitrit*" bezeichnet. Neben diesen Nitrirungsproducten tritt noch *Benzophenon* auf, welches aus jedem derselben durch Oxydation zu erhalten ist. Wie besondere Versuche lehrten, ist das Diphenyläthylenglycolmononitrit das primäre Einwirkungsproduct; aus ihm entsteht, durch Wasserentziehung, das Diphenylvinylnitrit; aus diesem erst in dritter Linie das „Dinitrit". Das Diphenyläthylenglycolmononitrit wird mit der besten Ausbeute erhalten, wenn 1 Thl. Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit 1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 versetzt und das Gemisch nachher noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Diphenylvinylnitrit resultirt vorzugsweise dann, wenn 1 Thl. rauchende Salpetersäure in die nahezu siedende Lösung von 1 Thl. Diphenyläthan in, wie oben, 10 Thln. Eisessig eingetröpfelt wird; das sogenannte „Dinitrit" endlich dann, wenn

[1]) Ann. Chem. 233, 327. — [2]) JB. f. 1885, 672, 774. — [3]) JB. f. 1884, 562.

2,5 Thle. der Salpetersäure zu der kochenden Lösung von 1 Thl. des Kohlenwasserstoffs in nur 2 bis 3 Thln. Eisessig hinzugegeben werden. — Das *Diphenyläthylenglycolmononitrit* gab keine Kaliumverbindung, wie dies ein wahres Nitroderivat jedenfalls gethan haben würde. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entstand Kaliumnitrit; daneben bildete sich aber nicht das entsprechende Glycol, sondern Benzophenon; ob die Methylengruppe in Form von Methylalkohol abgespalten war, wurde noch nicht festgestellt. — Das *Diphenylvinylnitrit* war in Petroläther schwer löslich und wurde aus seinen hiermit versetzten Lösungen in Aether und Benzol in mefsbaren Krystallen gewonnen, welche nach Hintze dem rhomboëdrischen System angehören, das Axenverhältnifs $a : c = 1 : 1{,}0669$ aufweisen und die Flächen ∞P, $+ R$ und $- R$ zeigen. Eine Kaliumverbindung zu geben, war es ebenso unfähig, wie das Diphenyläthylenglycolmononitrit; wie dieses lieferte es, mit alkoholischem Kali gekocht, Kaliumnitrit und Benzophenon; Diphenylvinylalkohol, resp. Diphenylacetaldehyd, wurde nicht beobachtet. Auffallend beständig verhielt das Diphenylvinylnitrit sich gegen Salzsäure, durch welche es bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° nicht angegriffen wurde. Es scheint mit Benzophenon gelbe, tafelförmige *Mischkrystalle* geben zu können, welche nach Hintze monosymmetrische Axenstellung besitzen. — Das „*Dinitrit*" konnte auch aus *unsymmetrischem Diphenyläthylen*, welches nach dem Verfahren von Demole[1]) bereitet war, durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten werden. Aus Alkohol schofs es in tiefgelben, dicken Nadeln an; in Petroläther war es fast gar nicht löslich und krystallisirte aus einer mit demselben vermischten Lösung in Aether oder Benzol in Tafeln, für welche die Messungen von Hintze das monosymmetrische System mit den Elementen $a : b : c = 0{,}59862 : 1 : 0{,}81340$; $\beta = 50^{0}\ 22'$ ergaben. Durch alkoholisches Kali wurde auch dieses Derivat unter Bildung von Kaliumnitrit und Benzophenon zersetzt, wobei aufserdem geringe Mengen eines aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Nebenproductes entstanden. Beim

[1]) JB. f. 1880, 474.

Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumacetat lieferte das „Dinitrit“ direct *Benzophenonphenylhydrazid*[1]) vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Concentrirter Salzsäure gegenüber verhielt es sich andererseits ebenso resistent wie das Diphenylvinylnitrit, indem selbst bei 120° keine Einwirkung erfolgte. Durch Behandeln mit einer Lösung von Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Alkohol[2]) wurde es zu *Diphenylacetonitril*, $(C_6H_5)_2CH-CN$, reducirt, welches prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 71 bis 72° bildete und unter 12 mm Druck bei etwa 181 bis 184° überdestillirte; daneben entstand noch ein offenbar polymeres *Isodiphenylacetonitril*, $[(C_6H_5)_2CH-CN]x$, welches aus Alkohol, in dem es sich übrigens schwer löste, in Nadeln vom Schmelzpunkt 167 bis 169° zu erhalten war. Die Reduction des „Dinitrits“ (resp. „Nitronitrits“) zu dem Nitril verläuft vielleicht analog wie diejenige Reaction, durch welche Friedländer und Mähly[3]) von der α-p-Dinitrozimmtsäure zum p-Amidophenylacetonitril gelangten. — Das Diphenylacetonitril wurde noch mittelst alkoholischer Kalilauge in *Diphenylacetamid*, $(C_6H_5)_2CH-CONH_2$, Blättchen vom Schmelzpunkte 165 bis 166°, sowie in die bereits durch die Untersuchungen von Jena[4]), Symons und Zincke[5]), sowie Friedel und Balsohn[6]) bekannte *Diphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2CH-COOH$, übergeführt, welche in Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 147° gewonnen wurde. Die letztgenannten Chemiker hatten die Säure ebenfalls aus dem Nitril, dieses aus *Diphenylmonobrommethan* und Cyanquecksilber dargestellt, jedoch nicht in reinem Zustande isolirt. Anschütz und Romig wiederholten daher den betreffenden Versuch und fanden das so erhaltene Nitril durchaus identisch mit demjenigen aus dem „Dinitrit“.

A. F. Holleman[7]) untersuchte das feste *Nitrirungsproduct* (Schmelzpunkt 124 bis 125°) *aus Cymol*[8]). Er erhielt dasselbe

[1]) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — [2]) Vgl. Anschütz und Heusler, dieser Bericht S. 661. — [3]) JB. f. 1883, 1186; vgl. auch die im JB. f. 1885, 1505 f. besprochene Abhandlung. — [4]) JB. f. 1870, 708. — [5]) JB. f. 1873, 636; f. 1874, 665. — [6]) JB. f. 1880, 891. — [7]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 184 (Ausz. aus einer der Acad. der Wissenschaften zu Amsterdam gemachten Mittheilung). — [8]) Fittica, JB. f. 1873, 363; Landolph, daselbst 368; v. Gerichten, JB. f. 1877, 861; f. 1878, 435.

in einer Ausbeute von 12 bis 15 Proc. des angewandten Kohlenwasserstoffs und bestimmte die elementare Zusammensetzung zu $C_9H_8NO_2$ [1]). Ob dieser Ausdruck zugleich die Molekularformel darstelle [2]), konnte auf dem Wege der Dampfdichtebestimmung nicht ermittelt werden, da bei 160° im Vacuum Explosion erfolgte. Die Entstehung von *p-Toluylsäure* durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Natron auf die Verbindung fand sich bestätigt. Beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure lieferte dieselbe aufser Ammoniak und einem aromatisch riechenden, in Wasser kaum löslichen *Oele* [3]) einen in farblosen, platten Nadeln vom Schmelzpunkt 159° krystallisirenden Körper, welcher sich weder in Kalilauge noch in Salzsäure, wenig in Alkohol, leichter in Benzol löste. Derselbe, nach der Formel $C_{18}H_{18}O_2$ zusammengesetzt, verhielt sich wie ein *γ-Diketon*, indem er die nach Paal [4]) und Knorr [5]) von einem solchen ableitbaren Anhydrirungs- resp. Condensationsproducte gab. So wurde er durch Acetylchlorid in ein jedenfalls der Furfuranreihe angehörendes *Anhydroderivat* $C_{18}H_{16}O$ übergeführt, welches in schimmernden Blättchen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirte. Mit Ammoniumacetat und Essigsäure gekocht, erzeugte er eine gut krystallisirende, bei 197° schmelzende *Imidverbindung* $C_{18}H_{17}N$, welche beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure ein rothes Harz lieferte, sich also als ein Pyrrolabkömmling kennzeichnete. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im zugeschmolzenen Rohr auf 160 bis 170° endlich resultirte eine krystallisirte *Schwefelverbindung* vom Schmelzpunkt 171°, welche mit Isatin und Schwefelsäure sich grün färbte; in dieser lag offenbar das entsprechende Thiophenderivat vor.

---

[1]) Hiermit sind v. Gerichten's Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff in ziemlicher Uebereinstimmung. — [2]) Derselbe mufs zweifelsohne verdoppelt werden, um dem Gesetz der paaren Atomzahlen zu genügen. (*C. L.*) — [3]) Dieses könnte vielleicht identisch sein mit dem von Widman und Bladin (dieser JB. S. 601) erhaltenen p-Tolylmethylketon. (*C. L.*) Beiläufig sei noch erwähnt, dafs die von Denselben anmerkungsweise ausgesprochene Annahme, das feste Nitrirungsproduct bestehe zum gröfsten Theil aus p-Toluylsäure, offenbar auf einem Mifsverständnifs beruht. — [4]) JB. f. 1884, 1288; f. 1885, 802 (mit Lederer) und 1201. — [5]) JB. f. 1884, 948; f. 1885, 805.

E. Lellmann und A. Remy [1]) ist es gelungen, die Natur der durch Nitrirung des α-Acetnaphtalids entstehenden *Mononitroacetnaphtalide* [2]) aufzuklären, wobei sich freilich herausstellte, dafs die von Ersterem [3]) auf Grund von Versuchen W. Schweitzer's gemachten Mittheilungen durchweg der Berichtigung bedürfen. Sie erkannten in dem bei 171° schmelzenden Nitroacetnaphtalid [4]) eine *Molekülverbindung* gleicher Theile *p-Mononitro-α-acetnaphtalid*, $C_6H_4{=}C_4(NH{-}C_2H_3O)_{\alpha[1]}H_2(NO_2)_{\alpha[4]}$, Schmelzpunkt 190° [5]), und *o-Mononitro-α-acetnaphtalid*, $C_6H_4{=}C_4(NH{-}C_2H_3O)_{\alpha[1]}(NO_2)_{\beta[2]}H_2$, Schmelzpunkt 199° [6]). Wird die alkoholische Lösung dieser Molekülverbindung mit der (für den gesammten Acetylgehalt?) genau berechneten Menge in Wasser gelösten Kalihydrats kurze Zeit gelinde erwärmt, so wird nur das p-Nitroacetnaphtalid zerlegt; nach dem Erkalten scheidet sich das entstandene, bei 191° schmelzende *p-Mononitronaphtylamin* [5]) ab; aus dem Filtrate krystallisirt dann nach einigen Tagen das unangegriffene o-Mononitro-α-acetnaphtalid in gelben Nadeln aus. Letztere lieferten, in eisessigsaurer Lösung mit p-Nitro-α-acetnaphtalid gemischt, wieder die bei 171° schmelzende Molekülverbindung. Dafs sie ein Orthoderivat repräsentiren, ging aus ihrem Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure hervor; hierdurch wurden sie in *Naphtylenäthenylamidin*, $C_{10}H_6{=}[-NH-C(CH_3){=}N-]$ [7]), übergeführt, dessen *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{10}N_2.HCl$, nach der Ausfällung des Zinns in farblosen Nädelchen auskrystallisirte. Diese Base ist bereits von Prager [8]) dargestellt worden; sie wurde als amorphe Masse erhalten und zeigte keinen scharfen Schmelz-

[1]) Ber. 1886, 796. — [2]) Vgl. auch Meldola, JB. f. 1885, 750. — [3]) JB. f. 1884, 772. — [4]) Andreoni und Biedermann, JB. f. 1873, 441, 717. — [5]) Liebermann und Dittler, JB. f. 1874, 759 f.; Liebermann, JB. f. 1876, 403; vgl. auch Kleemann, dieser JB.: Amine der aromatischen Reihe. — [6]) Es ist dies diejenige Substanz, welche in der früheren Mittheilung Lellmann's irrthümlich als β-Nitronaphtylamin aufgefafst war; identisch damit ist ferner das dort γ-Nitroacetnaphtalid genannte Derivat. — [7]) In der eben erwähnten Mittheilung irrthümlich als β-Naphtylendiamin bezeichnet. — [8]) JB. f. 1885, 913. Als identisch mit derselben würde sich vermuthlich auch das von Jacobson (JB. f. 1881, 647) erhaltene Aethenylnaphtylendiamin erweisen. (*C. L.*)

punkt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, war ein krystallinischer Niederschlag; das flockige *Sulfat*, $C_{12}H_{10}N_2.H_2SO_4$, schmolz bei 269°; das *Pikrat*, $C_{12}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildete Nadeln oder Blättchen mit dem Schmelzpunkt 242°. Die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem o-Nitro-α-acetnaphtalid wurde am besten durch sechs Stunden langes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in berechneter Menge auf 110° erreicht; das gebildete *o-Mononitro-α-naphtylamin* [1]) schmolz bei 144°. Beim Kochen mit überschüssigem Kalihydrat lieferte es purpurrothe Nadeln der *Kaliumverbindung*, $C_{10}H_6(OK,NO_2).H_2O$, des bei 128° schmelzenden *o-Mononitro-α-naphtols* [2]); durch Elimination der Amidogruppe aber das bis dahin noch unbekannte *β-Mononitronaphtalin* [3]); durch Reduction mit der salzsauren Lösung von Zinnchlorür endlich *o-(α-β-) Naphtylendiamin* [4]). Letztere Base ist schon von Griefs [5]) und Lawson [6]), sowie kürzlich auch von Koreff [7]) beschrieben worden; sie wurde durch Zersetzung der mit Aether übergossenen Salze mittelst alkoholischen Ammoniaks und Eindunsten der Lösung in kaum gefärbten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 98,5° lag. Das *Hydrochlorid* war nur schwer mit dem der Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2.2HCl$ entsprechenden Säuregehalt zu gewinnen; das *Sulfat* zeigte die Zusammensetzung $2C_{10}H_6(NH_2)_2.H_2SO_4$. — Lawson (siehe oben) war unter Anderem auch von dem *α-Mononitro-β-acetnaphtalid* [8]) aus durch Entacetylirung und Reduction zu dem o-Naphtylendiamin gelangt. Lellmann und Remy wiederholten diesen Versuch und fanden die dabei resultirende Base mit der, wie oben beschrieben, erhaltenen ganz identisch. Das α-Nitro-β-acetnaphtalid wurde bei dieser Gelegenheit durch C. Klein krystallographisch untersucht, welcher für dasselbe das rhombische System mit dem Axenverhältnifs $a:b:c$

---

[1]) Von Lellmann früher als γ-Nitronaphtylamin bezeichnet. Dasselbe tritt an die Stelle des angeblich bei 158° schmelzenden Nitronaphtylamins von Liebermann und Dittler (siehe vorige Seite). — [2]) Es ist dies das γ-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 116°) der früheren Mittheilung. — [3]) Siehe das folgende Referat. — [4]) Vgl. Lellmann, dieser JB.: Amine der aromatischen Reihe. — [5]) JB. f. 1882, 589. — [6]) JB. f. 1885, 1040, 1043. — [7]) Dieser JB.: Chinone. — [8]) Jacobson, JB. f. 1881, 478, 646; Liebermann und Jacobson, JB. f. 1882, 781.

= 0,4317 : 1 : 0,3971 feststellte. — Schliefslich bleibt noch zu erwähnen, dafs durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf etwa 140° aus dem p-Nitro-α-acetnaphtalid das bei 144° schmelzende *p-Mononitro-α-diacetnaphtalid*, $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\alpha[4]}]$[1]), aus dem o-Nitro-α-acetnaphtalid aber das bei 115° schmelzende *o-Mononitro-α-diacetnaphtalid*, $C_{10}H_6[N(C_2H_3O)_{2\alpha[1]}, NO_{2\beta[2]}]$[2]), bereitet wurde. — Die Orientirung über das behandelte Gebiet wird durch die folgende Uebersicht erleichtert werden:

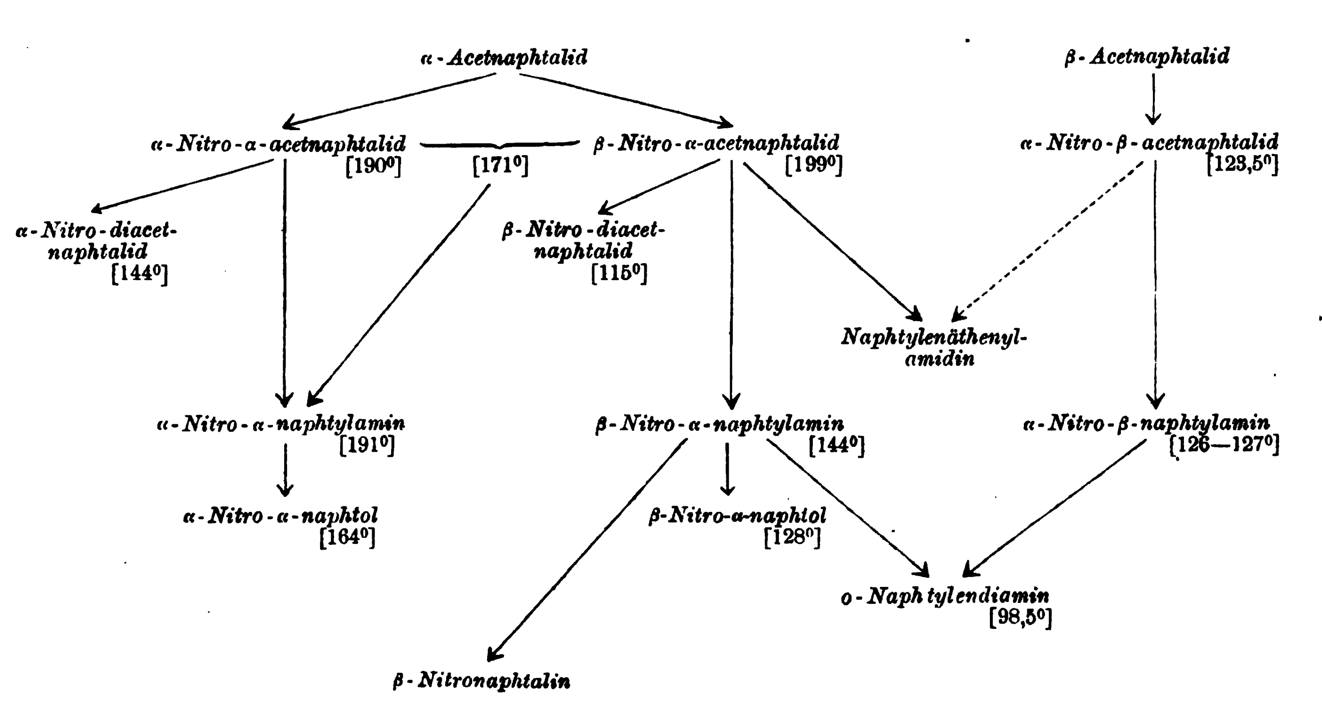
(Siehe folgende Seite.)

Dieselben[3]) erhielten das *β-Mononitronaphtalin*, indem Sie das im Vorstehenden angeführte *β-Mononitro-α-naphtylamin* mit Schwefelsäure und Aethylnitrit behandelten und den nach Beendigung der Reaction durch Zusatz von Wasser gefällten, flockigen Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirten. Das neue Nitronaphtalin bildete gelbe bis gelbbraune, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln von zimmtartigem Geruch. Es schmolz bei 79°, wodurch die Regel, dafs der *Schmelzpunkt* eines β-Derivates des Naphtalins höher als derjenige der entsprechenden α-Verbindung zu liegen pflegt, eine weitere Bestätigung fand. Durch Reduction mit granulirtem Zink und schwach verdünntem Eisessig lieferte es bei 112° schmelzendes *β-Naphtylamin*.

M. Ilinski[4]) erhielt eine als *Dinitrosonaphtalin*, $C_{10}H_6(NO)_2$, bezeichnete Verbindung, indem Er, im Anschlufs an Seine Versuche über die Oxydation des Naphtalinoximimids[5]), auch das *Naphtalin-α-β-dioxim*, $C_{10}H_6(NOH)_2$[6]), der Oxydation mit Brom oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung unterwarf. Der neue Körper, welcher auf dieselbe Weise fast gleichzeitig auch von Koreff[7]) dargestellt war, schied sich dabei in gelben Flocken aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die Form langer, blafsgelber Nadeln gebracht wurden. Er schmolz bei 127°; in Wasser war er nicht, in Alkohol, Aether

---

[1]) In der früheren Abhandlung als δ-Nitroacetnaphtalid bezeichnet. — [2]) Daselbst β-*Nitro*acetnaphtalid genannt. — [3]) Ber. 1886, 236. — [4]) Ber. 1886, 349. — [5]) Dieser JB.: Phenole. — [6]) Goldschmidt und Schmid, JB. f. 1884, 970. — [7]) Dieser JB.: Chinone.


α-Acetnaphtalid
β-Acetnaphtalid
α-Nitro-α-acetnaphtalid [190°]
[171°]
β-Nitro-α-acetnaphtalid [199°]
α-Nitro-β-acetnaphtalid [123,5°]
α-Nitro-diacet-naphtalid [144°]
β-Nitro-diacet-naphtalid [115°]
Naphtylenäthenyl-amidin
α-Nitro-α-naphtylamin [191°]
β-Nitro-α-naphtylamin [144°]
α-Nitro-β-naphtylamin [126—127°]
α-Nitro-α-naphtol [164°]
β-Nitro-α-naphtol [128°]
o-Naphtylendiamin [98,5°]
β-Nitronaphtalin

und Ligroïn schwer, in Benzol leicht löslich. Auch durch Oxydation des Naphtalindioxims mit verdünnter Salpetersäure konnte er, wie es schien, gewonnen werden. Die weitere Oxydation des Dinitrosonaphtalins zu Dinitronaphtalin gelang dagegen nicht. Ueberhaupt deutete das ganze Verhalten dieser Substanz darauf hin, dafs dieselbe wohl nicht eine eigentliche Nitrosoverbindung darstelle; ihre Structur dürfte vielmehr durch die Formel $C_{10}H_6$ $=[-N-O-O-N-]$ auszudrücken sein, wonach sie als eine Art *Azoxy*verbindung aufzufassen sein würde.

Amine der Fettreihe.

J. Walter [1]) berichtete über die Einführung der *Amidogruppe* mit Hülfe von *Natriumamid.* Er erhielt durch Leiten eines mit *Bromäthyl* beladenen, trockenen Wasserstoffstromes über eben geschmolzenes Natriumamid ein Amin, welches die Carbylaminreaction gab. Analog verhielt sich *Monobrombenzol* bei gleicher Behandlung.

J. Tafel [2]) berichtete über eine neue Darstellungsweise der *primären Aminbasen,* welche darin besteht, Ketone und Aldehyde mit Phenylhydrazin zu combiniren und die in theoretischer Ausbeute so erhaltenen Körper zu reduciren. Hierbei wird nach der Gleichung: $R{=}N_2H-C_6H_5 + 4H = RH-NH_2 + C_6H_5NH_2$ neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin gebildet, ein Vorgang, welchen schon E. Fischer [3]) bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung beobachtet hat. Um die *Phenylhydrazinderivate* der *Ketone* und *Aldehyde* zu reduciren, behandelt man sie in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig. Bis jetzt wurde die Reaction beim *Aethylaldehyd (Acetaldehyd),*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 132. — [2]) Ber. 1886, 1924. — [3]) Dieser JB., S. 708 f.

Oenanthol, *Benzaldehyd*, *Zimmtaldehyd*, sowie beim *Aceton*, *Methylpropylketon* und *Acetophenon* ausgeführt und in jedem der Fälle die entsprechende Aminbase gewonnen. Das Acetonphenylhydrazin ergab 70 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Isopropylamin, die anderen Körper geringere Mengen der betreffenden Amine. *Zimmtaldehydphenylhydrazin* giebt nicht das ungesättigte Amin, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2NH_2$, sondern in Folge weiterer Reduction des letzteren Phenylpropylamin, $C_6H_5CH_2{-}CH_2{-}CH_2NH_2$. — Um *Aethylamin*, $C_2H_5NH_2$, zu erhalten, wird 1 Thl. *Aethylidenphenylhydrazin* [1]) in 5 Thln. 96 proc. Alkohol gelöst und unter Kühlung mit kleinen Portionen 2 proc. Natriumamalgam und Eisessig geschüttelt, doch so, dafs letzterer stets im Ueberschusse bleibt. Zur Reingewinnung des Aethylamins giefst man die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, destillirt mit concentrirter Natronlauge, säuert das Destillat mit Schwefelsäure an und verdampft, wobei ein Theil des neben Aethylamin entstandenen Anilins entweicht. Der syrupöse Rückstand giebt beim Mischen mit viel gepulvertem Aetzkali unter heftiger Erwärmung Aethylamin (45 Proc. der theoretischen Ausbeute) aus, welches in einer Kältemischung condensirt werden kann. — Wird *Acetonphenylhydrazin* in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, so entsteht wenig *Isopropylamin* neben viel Ammoniak. Mit Natriumamalgam dagegen läfst sich bei niedriger Temperatur das Isopropylamin ohne gleichzeitige Ammoniakbildung erhalten. Man löst 1 Thl. Acetonphenylhydrazin in 16 Thln. 96 proc. Alkohol, fügt $2^1/_2$ Thle. Eisessig und das $2^1/_2$ fache der berechneten Menge an 0,67 proc. Natriumamalgam hinzu. Die Temperatur wird unter 25° gehalten, das gegen Ende der Reaction sich ausscheidende Natriumacetat durch erneuten Eisessigzusatz wieder gelöst. Die weitere Verarbeitung geschah wie bei der Darstellung des Aethylamins. Die Ausbeute an ganz reinem Isopropylamin (Siedepunkt 31°) betrug 70 Proc. der theoretischen. — Zur Darstellung des *Pentylamins*, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}CH_3$, löst man 1 Thl. *Methylpropylketonphenylhydrazin* in 10 Thln. Alkohol, setzt 25 Thle.

---

[1]) JB. f. 1876, 732.

$2^1/_2$ proc. Natriumamalgam und die nöthige Menge Eisessig in kleinen Portionen hinzu, schüttelt kräftig unter Kühlen und verfährt im Uebrigen wie oben, nur dafs das Gemisch von Pentylamin- und Anilinsulfat zur Entfernung von wenig beigemischtem Harz mit Aether gewaschen wird. Es ergaben sich 46 Proc. der theoretischen Menge an Pentylamin, welches Spuren von Anilin enthielt. Das Product siedete bei 89 bis 91° unter 755 mm Barometerstand (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Die Base bildet ein leicht bewegliches, stark ammoniakalisch riechendes, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbares Oel. Die Lösung in Wasser reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz von concentrirter Natronlauge die Base als Oel wieder ab. Unter den *Salzen* zeichnen sich das *Chlorhydrat* und das *neutrale Oxalat* durch ihr Krystallisationsvermögen aus. Das erstere wird aus einer Aetherlösung der Base durch alkoholische Salzsäure in seideglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nädelchen ausgefällt. Das *neutrale Oxalat* scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz der berechneten Menge einer Oxalsäurelösung in Alkohol als dicker krystallinischer Niederschlag ab, welcher in warmem Alkohol leicht löslich ist und daraus in Blättchen krystallisirt. Auch überschüssige alkoholische Oxalsäure löst das Salz leicht. Aether schlägt dann das *saure Oxalat* in Blättchen nieder. Wasser nimmt beide Oxalate leicht auf. Das in hellgelben Nädelchen krystallisirende *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, wird sehr leicht von Wasser und heifsem Alkohol, etwas schwerer von kaltem Alkohol gelöst. — Um *Oenanthylamin* (*Heptylamin*), $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2NH_2$, zu bereiten, reducirt man *Oenantholphenylhydrazin* mit Natriumamalgam und Essigsäure, am besten zwischen 25 und 30°. Die Ausbeute belief sich auf 23 Proc. der theoretischen. Um die Sulfate des Oenanthylamins und Anilins von einander zu trennen, wurde das Gemisch mit kaltem Alkohol behandelt, welcher vorwiegend nur das Oenanthylaminsulfat löst. Die durch Alkali aus letzterem abgeschiedene freie Base nimmt man mit Aether auf und destillirt sie über Baryumoxyd. Sie siedete jetzt bei 153 bis 154°

bei 741 mm Barometerstand, während Hofmann[1]) für das aus Caprylsäure erhaltene Amin 153 bis 155° angab. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche *Chloroplatinat* wies den richtigen Platingehalt auf. — *Benzylamin*, $C_7H_7NH_2$, läfst sich aus *Benzylidenphenylhydrazin* mit Hülfe von Natriumamalgam und Essigsäure am besten bei 30 bis 40° darstellen. Nach dreistündiger Einwirkung wird mit 5 Vol. Wasser verdünnt, filtrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Dampf destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat versetzt man, nach starkem Einengen und Ansäuern, unter guter Abkühlung so lange mit salpetrigsaurer Natriumlösung, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Alkali an Aether kein Anilin (Chlorkalkreaction) mehr abgiebt. Nach Beendigung der Reaction wird alkalisch gemacht und das Benzylamin mit Aether ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf destillirt. — Das seither noch unbekannte *Phenyläthylamin*, C_6H_5–CH(NH_2)–CH_3, ergiebt sich durch Reduction des *Phenylhydrazinacetophenons* (12 g), gelöst in Alkohol (50 g), mit 2½ proc. Natriumamalgam (325 g) und der erforderlichen Menge Eisessig bei 35°. Die Reingewinnung der Base geschah wie beim Benzylamin. Die Ausbeute betrug 46 Proc. der theoretischen, der Siedepunkt der Base 182 bis 185° bei 741 mm Barometerstand. Die Verbindung bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen lösliches Oel. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz starker Natronlauge die Base als Oel ab. Die letztere absorbirt an der Luft sehr begierig Kohlensäure, wobei ein krystallinischer, weifser, bei 96° schmelzender und in höherer Temperatur in sternförmig gruppirten Nadeln sublimirender Körper entsteht. Die *Salze* dieses Phenyläthylamins krystallisiren sehr gut. Das *Chlorhydrat* wird aus der Aetherlösung der Base durch alkoholische Salzsäure als Oel gefällt. Aus der Auflösung des letzteren in Alkohol scheidet sich auf Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung nach einiger Zeit das Salz in langen, büschelförmig vereinigten Nadeln aus. Diese sind leicht in Wasser und Alkohol

---

[1]) JB. f. 1882, 471.

löslich, zerfliefsen nicht an der Luft und schmelzen bei 155°. Das *Sulfat*, $(C_8H_{11}N)_2 . H_2SO_4$, resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit in farblosen, sternförmig gruppirten Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aus heifsem Alkohol gut umkrystallisiren lassen und bei 170° schmelzen. Das *neutrale Oxalat* fällt aus der Mischung der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen der Componenten als dichter, weifser, krystallinischer Niederschlag aus. Es löst sich schwer auch in heifsem Alkohol, sehr leicht in Wasser und erscheint aus heifsem, nur wenig verdünntem Alkohol in glänzenden flachen Nadeln. Aus deren Auflösung in überschüssiger alkoholischer Oxalsäure, welche letztere jenes Salz sehr leicht aufnimmt, fällt Aether das *saure Oxalat* in farblosen Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich. — *Phenyl-(normal)propylamin*, $C_6H_5CH_2{-}CH_2{-}CH_2NH_2$, wurde durch Reduction einer heifs bereiteten und auf 30° abgekühlten Lösung von 20 g *Zimmtaldehydphenylhydrazin* in 300 g Alkohol mit 50 g Eisessig und 700 g $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam erhalten, welches letztere man in Portionen von 10 bis 20 g unter starkem Schütteln einträgt. Das nach einiger Zeit sich ausscheidende essigsaure Natrium ging auf Zusatz von 20 g Eisessig wieder in Lösung. Darauf wurde mit Natronlauge übersättigt, der Alkohol verjagt, mit Dampf die Base übergetrieben, das Destillat eingedampft und in der oben angegebenen Weise mit Hülfe von salpetrigsaurem Natrium von Anilin befreit. Das nach dem Versetzen mit Alkali in Aether übergehende braune Oel führt man zum Zwecke der Reinigung in alkoholischer Lösung in das *neutrale Oxalat* über, welches sich krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute an diesem betrug 30 Proc. der theoretischen Menge. Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, Aether und vorsichtig concentrirte Alkalilauge hinzugefügt, die Aetherlösung mit festem Aetzkali getrocknet, der Aether verjagt und die Base über Baryt destillirt. Sie siedete fast vollständig bei 215 bis 216° (uncorrigirt, 752 mm Barometerstand). Dieselbe zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, indem sie zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt. Kaltes Wasser löst die Base nicht sehr leicht,

Alkohol wie Aether dagegen in jedem Verhältnisse. Die wässerige, stark alkalisch reagirende Lösung giebt beim Kochen die Base ab.

P. van Romburgh [1]) machte die Einwirkung der *Wärme* auf die *salpetersauren Salze der Amine der Fettreihe* zum Gegenstande einer Untersuchung. — *Salpetersaures Dimethylamin* ergab beim Erhitzen auf 150 bis 170° eine Entwickelung von Kohlensäure und Stickstoff, während ein flüssiges Destillat überging und ein in starker Hitze explodirender, rothbrauner Rückstand in geringer Menge hinterblieb. Die obere Schicht des Destillates erwies sich als *Dimethylnitrosoamin*, $(CH_3)_2N(NO)$ [2]). Sie siedete nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 153° (Thermometer im Dampf) unter 774 mm Druck (corrig.). Die Ausbeute betrug 53 bis 54 Proc. der theoretischen. Das zu dem vorstehenden Versuche verwendete Nitrat war durch Verdampfen seiner wässerigen Lösung gewonnen worden und besafs schwach saure Reaction. Läfst man ein solches Präparat einige Zeit in einer Atmosphäre von *Dimethylamin* liegen, wobei sich das Salz verflüssigt, und danach die aufgenommene überschüssige Base verdunsten, so findet bei 170° keine Gasentwickelung, sondern in der Nähe jener Temperatur eine Explosion statt. — Verdampft man eine Lösung von *Diäthylamin* in Salpetersäure mit einem geringen Ueberschusse an Base, bis die Temperatur sich auf 125° erhebt und erhitzt das im Exsiccator erkaltete *Nitrat* auf 170°, so erfolgt eine lebhafte Reaction, bei welcher die Temperatur der Masse auf 210° steigt, und es destillirt das Ganze über. Das Destillat scheidet mit Aetzkali das *Nitrosodiäthylamin (Nitrosodiäthylin* von Geuther [3]) ab. Als das Erhitzen bei 150° vorgenommen wurde, stieg die Temperatur rasch auf 170°, es gingen Kohlensäure, Stickstoff, ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas und *Diäthylnitrosoamin* (Nitrosodiäthylamin), $(C_2H_5)_2N(NO)$, über. Letzteres ergab sich in guter Ausbeute. — Erhitzt man *salpetersaures Monomethylamin* längere Zeit auf 200°, so entweicht nur Stickstoff und es destillirt wenig über. Der Rückstand explodirt zuweilen. Er

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 246. — [2]) JB. f. 1875, 706; f. 1880, 567. — [3]) JB. f. 1863, 408.

giebt an Aether nichts ab. — Das syrupöse *salpetersaure Monoäthylamin* liefert beim Erhitzen ein brennbares Gas neben sehr wenig Kohlensäure. Gegen das Ende der Reaction entweichen reichlich Gase und Dämpfe. Das Destillat riecht nach Carbylamin. — *Salpetersaures Triäthylamin* zersetzt sich beim Erhitzen sofort. Die reichlich auftretenden Dämpfe riechen höchst unangenehm. — *Salpetersaures Tetraäthylammonium* zersetzt sich erst bei 230°, ohne zu schmelzen. Dabei verkohlt es und entwickelt wenig Kohlensäure, ein brennbares Gas und wahrscheinlich Stickstoff. Das Destillat zeigt Amingeruch.

A. Müller [1]) untersuchte die pyrogene Zersetzung der *Amine der Fettreihe*. Er liefs zu diesem Zwecke einen regelmäfsigen Strom des Dampfes der Amine durch ein leeres, in eine erhitzte Eisenröhre eingelegtes Porcellanrohr streichen, welches auf eine Länge von 32 cm erhitzt wurde. Das austretende Gas liefs Er durch Schwefelsäure von 20° B. gehen, dann durch Kalilauge von 40° B. Zuletzt wurde das Gas über Wasser in zwei Glasglocken aufgefangen. Vor Beginn des Versuches wurde der ganze Apparat mit Leuchtgas gefüllt, ebenso vertrieb Er schliefslich die Zersetzungsproducte durch Leuchtgas. Die angewandte Zersetzungstemperatur wurde am Schlusse der Versuche im Eisenrohre nach Herausnahme des Porcellanrohres bestimmt. Die untersuchten Amine waren die folgenden. *Mono-*, *Di-* und *Trimethylamin*, *Mono-*, *Di-* und *Triäthylamin*, *Monoamylamin* und ein Gemisch von 1 Mol. *Ammoniak* mit 2,65 Mol. *Aethylen*. Die entstandenen und auf 1 Mol. Amin bezogenen Mengen Blausäure, Ammoniak, Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Methan, Aethylen, Acetylen und Benzol, sowie die Zersetzungstemperatur und -dauer stellte Müller in einer Tabelle zusammen, betreffs deren auf die Originalabhandlung verwiesen sei. Er folgert aus den dort angeführten Resultaten, dafs alle jene Zersetzungen endotherm seien. Wird 1 Mol. plötzlich in Bedingungen versetzt, unter welchen es nicht mehr bestehen kann, so erleidet es eine Reihe von Umwandlungen, in welchen die Verbindungen zwischen den Ato-

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 438.

men immer mehr und mehr verschieden von den ursprünglichen werden. Diese Umwandlungen setzen sich fort bis zur Bildung von unter den neuen Bedingungen stabilen Molekülen. Die zu diesen Umsetzungen verwendete Zeit mufs die möglich kleinste sein, weil zwischen dem ursprünglichen Molekül und dem aus der Zersetzung hervorgehenden kein stabiler Gleichgewichtszustand für die jene Moleküle zusammensetzenden Atome besteht. Betreffs der weiteren in der Originalabhandlung enthaltenen Erörterungen sei auf dieselbe verwiesen.

S. Kolotow's[1]) Abhandlung über die Einwirkung von *Oxymethylen* auf *Amine* ist in Form einer Correspondenz auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen. In letzterem ist die fehlerhafte Angabe enthalten, dafs die Versuche sich auf Mono-, Di- und Trimethylamin u. s. w. erstreckt hätten, während in Wahrheit die entsprechenden äthylirten Basen verwendet wurden. Dies ergiebt sich übrigens auch aus dem Zusammenhange.

O. Hinsberg[3]) besprach die Constitution der *Aldehydine* (*Aldehydinbasen*), für welche ihr Entdecker Ladenburg[4]) die allgemeine Formel $C_x H_y = [-N-CH(R)-N-CH(R)]$ aufgestellt hatte. Hinsberg hat nun bewiesen, dafs das *Tolubenzaldehydin*[5]) nicht die seither angenommene Formel $C_7H_6 = [-N-CH(C_6H_5)-N-CH(C_6H_5)]$, sondern die Formel $C_7 H_6 = [-N=C(C_6 H_5)-N(CH_2 C_6 H_5)=]$ eines *benzylirten Anhydrobenzdiamidotoluols* hat, dafs es also zur Classe der Amidine und speciell zu den Anhydrobasen gehört. Zur Ausführung dieses Beweises führt man das durch Zusammenschmelzen von (o-) m-p-Toluylendiamin[6]) mit Benzoësäure leicht zu erhaltende *Anhydrobenzoyldiamidotoluol* (Schmelzpunkt 240°) mit Hülfe von Benzylchlorid in das *Monobenzylderivat* über, welches sich mit dem Tolubenzaldehydin als identisch erwies. Es wurden 3 g Anhydrobenzoyldiamidotoluol mit etwa 10 ccm Benzol und 1,3 g Benzylchlorid im zugeschmolzenen Rohre sechs Stunden auf 160° erhitzt

---

[1]) JB. f. 1885, 776. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 253 (Corresp.) — [3]) Ber. 1886, 2025. — [4]) JB. f. 1878, 454 ff. — [5]) JB. f. 1877, 482 *(Dibenzyltoluylendiamin)*; f. 1878, 454. — [6]) JB. f. 1871, 715.

und die beim Erkalten abgeschiedenen grauen Krystallmassen nach Abgiefsen der Benzollösung mit Alkohol gewaschen. Dabei ging wahrscheinlich das Chlorhydrat des *dibenzylirten* Anhydrobenzoyldiamidotoluols in Lösung. Der Rückstand bildete das salzsaure Salz der unveränderten Anhydrobase. Die abgegossene Benzollösung enthielt das Tolubenzaldehydin, welches sich durch Abdampfen, zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, Ueberführen in das salzsaure Salz, Zerlegen des letzteren mit Ammoniak und wiederholtes Umkrystallisiren der Base aus Alkohol rein gewinnen liefs. Die erhaltenen farblosen, ziemlich grofsen Prismen des *Monobenzylanhydrobenzdiamidotoluols* oder *Tolubenzaldehydins*, $C_{21}H_{18}N_2$, schmolzen bei 195°, lösten sich kaum in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Das *salzsaure Salz*, $C_{21}H_{18}N_2.HCl.H_2O$, bildete weifse, lange, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Salzsäure lösliche Nadeln. Auch die Eigenschaften des *Chloroplatinats* stimmten so vollständig mit denjenigen des Ladenburg'schen [1]) Tolubenzaldehydins überein, dafs an der Identität der beiden Körper nicht zu zweifeln ist. Daraus läfst sich folgern, dafs auch die übrigen Aldehydine substituirte Amidine sind, und dafs ihre Bildung gemäfs der Gleichung $C_xH_y(NH_2)_2 + 2(CHO-R) = C_xH_y=[-N=C(R)-N(CH_2R)-] + 2H_2O$ erfolgt.

A. T. Mason [2]) untersuchte, in wie weit die Reactionsverhältnisse des *Aethylendiamins* und verwandter *Diamine* mit denen der aromatischen o-Diamine übereinstimmen. Mischt man jenes Diamin mit *Phenanthrenchinon* in warmer Eisessiglösung und setzt nach kurzer Zeit Wasser hinzu, so fällt eine krystallinische Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz lichtgelbliche, bei 180,5° schmelzende und bei hoher Temperatur unzersetzt übergehende Nädelchen bildet. Diese lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Sie besitzen schwach basische Eigenschaften. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche schon beim mäfsigen Erwärmen oder durch Wasser schnell zersetzt werden. Die er-

---

[1]) JB. f. 1878, 454. — [2]) Ber. 1886, 112.

haltene *Base* hat die Formel $C_6H_4-C=N-CH_2-CH_2-N=C-C_6H_4$ $= C_{16}H_{12}N_2$. Auch mit Benzil, Benzochinon und dioxyweinsaurem Natrium reagirt das *Aethylendiamin* leicht unter Bildung stickstoffhaltiger Körper. Mit Cyangas ergiebt es eine krystallinische Substanz.

L. Niemilowicz[1]) machte Mittheilungen „zur Kenntnifs einiger *cholinartiger Verbindungen*". Es wurde die Einwirkung von *Trimethylamin* auf Chloride [*Monochloraceton*[2]) und *Dichlorhydrin*] studirt, um derart möglicherweise neue *ptomaïnartige*[3]) *Substanzen* zu erhalten. — Da Trimethylamin und Monochloraceton bei directer Einwirkung zu heftig auf einander reagiren, so wurde das Chloraceton (1 Thl.) in trockenem, alkoholfreiem Aether (etwa 30 Thln.) gelöst und nach dem Kühlen durch Eis und Kochsalz trockenes Trimethylamin eingeleitet. Es schieden sich weifse, feine Kryställchen aus. Als die Gewichtszunahme etwa 20 Proc. mehr als die theoretische betrug, wurde die Operation unterbrochen und die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen. Die mit Aether rasch vollständig ausgewaschenen Krystalle, welche stark hygroskopisch sind, lösten sich äufserst leicht in Wasser, leicht schon in der Kälte in absolutem Methyl- und Aethylalkohol. Das Product wurde als *Koprinchlorid*, $C_{12}H_{26}N_2O_2 . 2 HCl$, bezeichnet. Es konnte wegen seiner grofsen Hygroskopicität nicht in zur Analyse genügend reiner Form erhalten werden. Eine etwa 10 procentige Lösung des Salzes giebt mit phosphormolybdänsaurem und phosphorwolframsaurem Natrium weifse Fällungen. Der durch concentrirte Tanninlösung hervorgerufene weifse Niederschlag löst sich in vielem Wasser auf. Jodjodkalium fällt braunroth. Der Niederschlag mit Jodwismuth-Jodkalium ist ziegelroth gefärbt. Bromwasser erzeugt eine gelbe Färbung. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Koprinchlorids fällt das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{14}NOCl)_2 . PtCl_4$, in gelbrothen, anscheinend monoklinen Nadeln von ziemlich lebhaftem Glanze aus. Zu einer krystallographischen Untersuchung

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 241. — [2]) JB. f. 1872, 454. — [3]) Siehe z. B. JB. f. 1884, 1398 f.

eignete sich das Salz nicht. Dasselbe Salz wurde wiederholt aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser. Für das *Koprinchlorid* leitet Derselbe aus der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes die Formel $CH_3COCH_2-N(CH_3)_3Cl$ ab. Aus einer salzsäurehaltigen Lösung des Koprinchlorids scheidet Goldchlorid bald das *Golddoppelsalz*, $C_6H_{14}ONCl.AuCl_3$, in feinen, hellgoldgelben Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus verdünnter Salzsäure resultirten bei langsamem Verdunstenlassen dicke, stark glänzende Prismen, die bei 139,5° unzersetzt schmolzen und die von Palla krystallographisch untersucht worden sind. Die Krystalle sind nach der Axe *c* entwickelt. Meistens sind es Durchdringungszwillinge. Die beobachteten Flächen gehören den drei Pinakoïden an und sind genau unter 90° zu einander geneigt. Aus der optischen Untersuchung ergiebt sich das pentasymmetrische System. Spaltungsproducte lieſsen sich nach Niemilowicz aus dem Koprinchloride nicht gewinnen. Es wurde versucht die Einwirkung von Baryumhydrat, Zinn und Salzsäure sowie feuchtem Silberoxyd. Das *schwefelsaure Koprin* ist äuſserst zerflieſslich. — S. Exner hat die physiologische Wirkung des Koprinchlorids studirt. Die Erscheinungen ähnelten sehr den von Curare hervorgerufenen, ohne aber mit diesem identisch zu sein. Die Nervenstämme und das Centralnervensystem werden erst in zweiter Linie afficirt. Die Muskeln werden kaum geschädigt, die Blutgefäſse stark ausgedehnt. Das Herz schlägt noch lange Zeit nach Eintritt voller Bewegungslosigkeit aller willkürlichen Muskeln fort. Die Nervenenden der willkürlichen Muskeln werden direct functionsunfähig. — Bei der Einwirkung von *Trimethylamin* auf *Dichlorhydrin* erfolgen neben einander die beiden Reactionen: $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl + N(CH_3)_3 = CH_2Cl-CH(OH)CH_2-N(CH_3)_3Cl$ und $CH_2Cl-CH(OH)CH_2Cl + 2N(CH_3)_3 = CH(OH)=[-CH_2-N(CH_3)_3Cl]_2$. Das bei der ersten Reaction entstehende Product wurde *Sepinchlorid*, das bei der zweiten gebildete *Aposepinchlorid* genannt. Beide Producte riechen stark moschusartig. Je nach den Versuchsbedingungen entsteht bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge. Wenn trockenes

Trimethylamin (aus 4 g des Chlorhydrats) in eine gekühlte Lösung von *Dichlorhydrin* (6 g) in Aether eingeleitet und dann 48 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erwärmt wird, so resultirt eine weifse, glänzende, fein krystallinische Abscheidung der beiden Chloride, in welcher das Sepinchlorid stark vorwiegt. Als viel überschüssiges Trimethylamin bei sonst gleichem Operationsmodus angewandt wurde, entstand in vorwaltender Menge das Aposepinchlorid. Zur Trennung der beiden Chloride wurde das mit viel absolutem Aether gewaschene Gemisch derselben in verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt. Dabei schied sich bald in rothgelben, matten, zu Drusen vereinigten Nadeln das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{15}ONCl_2)_2 . PtCl_4$, des *Sepinchlorides* aus. Die Mutterlauge ergab durch Einengen zunächst ein Gemisch der beiden Platindoppelsalze, zuletzt in glänzenden, röthlichgelben Körnern das *Chloroplatinat*, $C_9H_{24}ON_2Cl_2 . PtCl_4$, des *Aposepinchlorids*. Die vollständige Trennung der beiden Doppelsalze gelang durch systematisches, fractionirtes Umkrystallisiren. Das reine Chloroplatinat des Sepinchlorids bildet ein Aggregat kleiner, hellgelber, wasserfreier Schuppen, die kaum in kaltem Wasser, nicht sehr schwer in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser löslich sind. Das aus dem Sepinchlorid dargestellte *Golddoppelsalz*, $C_6H_{15}ONCl_2 . AuCl_3$, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus in dünnen Tafeln von fettigem Glanze ab. Es läfst sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und ist sehr beständig. Das Salz schmilzt unzersetzt bei 159 bis 162° (uncorr.). Das reine Chloroplatinat des Aposepinchlorides bildet morgenrothe, dünne, ziemlich lebhaft glasglänzende Tafeln. Nach E. Palla war eine krystallographische und eine genaue optische Untersuchung des Salzes nicht möglich. Die Krystalle sind doppelbrechend, nicht dichroïtisch. Das Salz ist in wässeriger Lösung etwas zersetzlich, wobei es Trimethylamin und das Chloroplatinat des Sepinchlorids liefert. In concentrirter Salzsäure erfolgt diese Spaltung nicht. Das *Chloraurat*, $C_9H_{24}ON_2Cl_2 . 2AuCl_3$, des Aposepinchlorids ist in Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich. Es stellt ein sandiges, mattes, schwefelgelbes Krystallpulver vor, welches sich beim

Schmelzen zersetzt. — Die aus den resp. Platinsalzen mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abgeschiedenen *Chloride* des *Sepins* und *Aposepins* erschienen aus den eingedampften Filtraten in weifsen Krystallen, deren Reingewinnung wegen ihrer grofsen Hygroskopicität fehlschlug. Beide Salze geben die allgemeinen Alkaloidreactionen. Sie sind physiologisch viel weniger wirksam als das Koprinchlorid.

C. Vincent und J. Chappuis[1]) studirten die Einwirkung der *Alkylchloride* auf Ammoniak und die *Methylamine* in der Kälte. Die angewandten Mengen der Reagentien wurden in gasförmigem Zustande genau abgemessen und gemischt, sodann die Mischungen durch Druck im Apparate von Cailletet[2]) verflüssigt. — *Methylchlorid* und Ammoniak (gleiche Volume) ergaben derart bei gewöhnlicher Temperatur und 25 atm. Druck zunächst eine gleichförmige Mischung, die sich rasch trübte. Nach 48 Stunden waren die beiden Körper fast total verschwunden und es fand sich vorwiegend Chlorammonium neben *salzsaurem Trimethylamin* in festem Zustande vor, sowie ferner etwas *salzsaures Monomethylamin.* Die Reaction läfst sich durch die Gleichung ausdrücken: $4 NH_3 + 4 CH_3Cl = 2 NH_4Cl + NH_2(CH_3).HCl + N(CH_3)_3.HCl$. Läfst man dagegen in geschlossenem Gefäfse eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol in der Kälte mit Chlormethyl stehen, so scheidet sich Chlorammonium in Krystallen ab und die Mutterlauge enthält nur *Tetramethylammoniumchlorid.* — Das aus *Methylchlorid* und *Monomethylamin* unter Druck, wie oben angegeben, erhaltene Product besteht aus salzsaurem Monomethylamin und Tetramethylammoniumchlorid. Es enthält weder Salmiak noch auch salzsaures Di- oder Trimethylamin. Der Vorgang entspricht der Gleichung $3 NH_2(CH_3) + 3 CH_3Cl = 2 NH_2(CH_3).HCl + N(CH_3)_4Cl$. — Chlormethyl und *Dimethylamin* erzeugten Tetramethylammoniumchlorid und *salzsaures Dimethylamin,* nach: $2 NH(CH_3)_2 + 2 CH_3Cl = NH(CH_3)_2.HCl + N(CH_3)_4Cl$. Salmiak bildete sich nicht. —

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 496; Compt. rend. 102, 436. — [2]) JB. f. 1882, 56.

Chlormethyl und *Trimethylamin* lieferten ausschliefslich Tetramethylammoniumchlorid, gemäfs der Gleichung $N(CH_3)_3 + CH_3Cl = N(CH_3)_4Cl$. Bei dieser Reaction wird viel *Wärme* frei. — *Aethylchlorid* ergab von den mit Chlormethyl erhaltenen völlig verschiedene Resultate, indem es bei gewöhnlicher Temperatur und unter 50 atm. Druck mit Ammoniak nicht reagirte. Auch beim Erhitzen auf 175°, wobei der Druck auf 70 atm. stieg, erfolgte keine Einwirkung. Ein geringer Zusatz von Alkohol blieb ohne Erfolg, wenn in der Kälte mit einem Druck von 50 atm. operirt wurde. In alkoholischer Lösung reagiren Aethylchlorid und Ammoniak langsam auf einander, unter Abscheidung von Krystallen. — Auch Chloräthyl und *Trimethylamin* (gleiche Volume) reagiren unter 50 atm. Druck nicht mit einander. — Ebenso wirkt *normales Propylchlorid* nur in alkoholischer Lösung, und zwar äufserst langsam, in der Kälte auf Ammoniak ein. — Dieser Unterschied im Verhalten des Chlormethyls gegenüber demjenigen des Aethyl- und Propylchlorids zu den Aminen findet eine Erklärung in der verschiedenen Constitution des Carbinols und der übrigen Alkohole.

C. Vincent[1]) beschrieb die qualitativen Reactionen wässeriger Lösungen von *Dipropylamin* mit *Metallsalzen*. Es sei auf das Original verwiesen.

Derselbe[2]) berichtete über die *normalen Propylamine*. Er stellte ein Gemisch dar von *Mono-*, *Di-* und *Tripropylamin* durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Druck von 1 Thl. Propyljodid und 1,5 Thln. mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol, Verdampfen der Flüssigkeit und Destilliren mit Kalilauge. Die bis 78° übergehende Fraction enthielt vorwiegend das Mono-, die über 78 und bis 156° siedende vorwiegend das Di- neben wenig Tripropylamin. Die erstere Fraction gab nach Zusatz von Alkohol mit der geeigneten Menge Oxalsäureäthyläther unter starker Selbsterhitzung *Dipropyloxamid* (Schmelzpunkt 161,5°[3]), welches sich beim Erkalten in grofsen Nadeln auschied. Dieser Körper

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 287. — [2]) Compt. rend 103, 208. — [3]) Wallach u. Schulze, JB. f. 1880, 522.

sublimirt leicht in langen Nadeln. Er löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol. Unter der Einwirkung von Kalilauge liefert er *normales Monopropylamin* (Siedepunkt 49° bei 758 mm Barometerstand, reducirt auf 0°). Man mischt zu diesem Zwecke das Dipropyloxamid mit 1 Thl. Alkohol. — Die von 78 bis 156° übergegangene Fraction wurde mit Wasser versetzt, mit Salzsäure gesättigt und nach dem Verdampfen (schliefslich bei 105°) der Rückstand mit 1 Thl. Natriumnitrit in concentrirter Lösung erhitzt, sodann die Flüssigkeit im Vacuum bis zur Trockne abdestillirt. Die auf dem Destillate schwimmende Oelschicht bestand aus *Nitrosodipropylamin* und *Tripropylamin.* Dieselbe wurde genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und von Neuem im Vacuum destillirt, wobei das Nitrosodipropylamin, $N(C_3H_7)_2NO$, überging, während reines schwefelsaures Tripropylamin zurückblieb. Das Nitrosodipropylamin ist eine hellgelbe, aromatisch riechende, in Wasser fast unlösliche und bei 205,9° (corr., 758 mm Druck, reducirt auf 0°) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,931 bei 0°. Das Nitrosodipropylamin löst sich sofort und unter Temperaturerhöhung in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade wird unter lebhafter Reaction Dipropylamin regenerirt und es entsteht chlorsalpetrige Säure. Das aus dem so gewonnenen Chlorhydrat durch Kalilauge abgeschiedene *normale Dipropylamin* siedet nach dem Trocknen über Aetzbaryt bei 97,5° (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf 0°) und hat die Dichte 0,756 bei 0°. Es besitzt starken ammoniakalischen Geruch, brennt mit leuchtender Flamme und löst sich schwer in Wasser (4,86 Proc. bei 23°), namentlich in der Hitze. — Das aus seinem obigen Sulfat abgeschiedene *normale Tripropylamin* siedet bei 156,4° (corr., 757 mm Barometerstand, reducirt auf 0°), löst sich fast nicht in Wasser (0,6 Proc. bei 20°), riecht schwach ammoniakalisch, brennt mit stark leuchtender Flamme und hat bei 0° die Dichte 0,771.

E. Fischer und H. Koch [1]) haben *Harnstoffe* des *Trimethylen-* und *Aethylendiamins* dargestellt. Zur Gewinnung der ersteren

---

[1]) Ann. Chem. 232, 222.

Base ist Ihre[1]) Methode empfehlenswerther, als die von Lellmann und Würthner[2]) befolgte, etwas von jener abweichende. Das *Pikrat* der Base ist schwer löslich und fällt aus wässerigen Lösungen der Base oder ihrer Salze auf Pikrinsäurezusatz als gelber voluminöser Niederschlag aus. Aus heifsem verdünntem Alkohol erscheint es in feinen gelben Krystallen, die sich bei etwa 200° zersetzen. — Beide obige Basen fällen aus wässerigen Lösungen von Eisenchlorid das Oxydhydrat, von salpetersaurem Kobalt einen grünlichblauen, im überschüssigen Fällungsmittel mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid geben sie weifse, rasch krystallinisch werdende, in Wasser fast unlösliche Fällungen. Gegen Silbernitrat verhalten sie sich wie Ammoniak. Aus Kupfersulfatlösung fällen sie einen blaugrünen, im Ueberschusse der Basen mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. Alkohol scheidet aus einer solchen Lösung ein violettes krystallinisches Salz ab. Die Niederschläge mit Nessler's Reagens sind rein weifs. Die mit Kaliumwismuthjodid erzeugte schön rothe Fällung krystallisirt aus schwach angesäuertem heifsem Wasser in Blättchen. — Eine neutrale Lösung der Salze des *Trimethylendiamins* reagirt mit salpetrigsaurem Natrium selbst in der Wärme anscheinend nicht. Auf Zusatz von wenig freier Salzsäure tritt aber sofort starke Gasentwickelung ein. Die trockene Base reagirt lebhaft mit Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge giebt sie keinen Isonitrilgeruch. In der Wärme erzeugt dieselbe mit Oxalsäureäthyläther ein in Alkohol sehr schwer lösliches krystallinisches Product. — *Trimethylencarbamid*, $C_4H_8N_2O$, entsteht beim sechsstündigen Erhitzen von 74 Thln. (1 Mol.) trockenen Trimethylendiamins mit 118 Thln (1 Mol.) Aethylcarbonat in geschlossenem Rohre auf 180°; es scheidet sich beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln aus. Der aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Harnstoff schmilzt bei 260° und läfst sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Er wird leicht von Wasser, schwer von kaltem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Die neutral

[1]) JB. f. 1884, 606. — [2]) JB. f. 1885, 784.

reagirende wässerige Lösung läfst beim Verdunsten den Körper in schönen farblosen Prismen krystallisiren und ihn auf Zusatz starker Alkalilaugen in feinen Nadeln ausfallen. Salpeter- oder Oxalsäure fällt sie nicht. Wird das Carbamid mit 4 Thln. Kaliumdichromat, 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser einige Stunden unter Rückflufs erhitzt und die Lösung eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten feine, bei etwa 275° schmelzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung $C_4H_4N_2O_2$ zu haben scheinen. — Nach der Gleichung $2C_3H_6(NH_2)_2 + 2C_2H_5CO_2Cl = C_3H_6(NH_2.HCl)_2 + C_3H_6(NH-CO_2C_2H_5)_2$ entsteht aus *Trimethylendiamin* und *Aethylchlorocarbonat* glatt *Trimethylendiurethan*, $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2$, wenn eine Lösung des Chlorocarbonats in 10 Thln. absoluten Aethers mit einer ätherisch-alkoholischen Solution der Base versetzt wird, bis eine filtrirte Probe durch keins der Agentien gefällt wird. Das Filtrat vom salzsauren Trimethylendiamin hinterläfst das Urethan als ein nach einiger Zeit krystallinisch werdendes Oel. Der Körper schmilzt bei 42°, siedet unter 30 mm Druck unzersetzt bei etwa 210°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroïn, fast nicht in Wasser. Derselbe wird leicht von verdünnten Säuren aufgenommen und durch Alkalien wieder gefällt. Aus der Aetherlösung resultirt die Verbindung beim Verdunsten in schönen farblosen Prismen. Beim Erhitzen gröfserer Mengen der Substanz unter gewöhnlichem Druck entstehen unter heftiger Gasentwickelung u. a. das obige Trimethylencarbamid und Aethylcarbonat, anscheinend nach der Gleichung $C_3H_6(NHCO_2C_2H_5)_2 = C_3H_6(NH)_2CO + CO(OC_2H_5)_2$. — *Trimethylendicarbamid*, $C_3H_6(NHCONH_2)_2$, entsteht durch Umsetzung der neutralen Salze des Trimethylendiamins mit Kalium- oder Silbercyanat. Zweckmäfsig erhitzt man eine verdünnte wässerige Lösung des Chlorhydrats mit überschüssigem, frisch bereitetem Silbercyanat etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade, fällt aus dem Filtrate etwas Silber durch Schwefelwasserstoff, verdampft zur Trockne und zieht mit kochendem Alkohol aus. Letzterer läfst den Harnstoff in weifsen, bei 182° schmelzenden Nadeln auskrystallisiren, welche sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Aether

lösen. — *Aethylencarbamid*, $C_2H_4(NH)_2CO$, bildet sich beim Erhitzen von Aethylendiamin mit Kohlensäure-Aethyläther auf 180°. Der beim Erkalten in weifsen Nadeln sich ausscheidende Harnstoff schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Chloroform bei 131°. Er löst sich leicht in Wasser und heifsem Alkohol, schwer in Aether. *Aethylendiurethan*, $C_2H_4(NHCO_2C_2H_5)_2$, wurde wie das entsprechende Trimethylendiaminderivat dargestellt. Das durch Destillation unter einem Druck von 30 mm gereinigte Product krystallisirte aus heifsem Wasser in schönen, farblosen, bei 112° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in selbst heifsem Wasser. Mit Wasser erhitzt, schmilzt es weit unterhalb 100°.

L. Dobbin und O. Masson[1]) studirten die Einwirkung der *Halogene* auf *Salze des Tetramethylammoniums*. — Das Verhalten von Jod gegen Tetramethylammoniumjodid ist schon von Weltzien[2]) beschrieben worden. — Werden das trockene *Bromid* und *Chlorid* des Tetramethylammoniums mit alkoholischer *Jod*lösung geschüttelt, so resultiren Flüssigkeiten, die beim Verdampfen kleine Krystalle hinterlassen. Die aus dem Bromide erhaltenen waren orangefarbig, zerflossen etwas an der Luft und gaben dabei rasch Jod ab, indem das ursprüngliche Bromid hinterblieb. Die aus dem Chloride gewonnenen Krystalle waren hellgelb und verloren an der Luft rasch Jod, indem das Chlorid selbst als sehr zerfliefsliche Masse zurückblieb. — Krystalle von *Tetramethylammoniumjodid* werden in Contact mit *Brom*dampf sofort braun und entwickeln bei Berührung mit flüssigem Brom unter Zischen viel Wärme. Das breiförmige dunkle Product giebt in einem Luftstrome den Ueberschufs an Brom ab und hinterläfst eine harte, zinnoberrothe Masse. Diese wurde nach dem Waschen mit Aether aus heifsem, absolutem Alkohol krystallisirt. Die federförmigen, tief orangefarbigen Krystalle hatten die Zusammensetzung eines *Tetramethylammoniumdibromjodides*, $(CH_3)_4NJ.Br_2$. Der Körper ist beständig, zerfliefst nicht an feuchter Luft, löst sich fast nicht in Wasser und ist auch gegen dieses beständig. Kalter,

---

1) Chem. Soc. J. 49, 846. — 2) JB. f. 1856, 524.

absoluter Alkohol nimmt ihn schwer, heifser mäfsig leicht auf. Die Verbindung schmilzt bei 190° mit ganz schwacher Zersetzung. Erst in beträchtlich höherer Temperatur treten Joddämpfe aus. Mit Ammoniaklösung geben die Krystalle eine fast schwarze, beim Trocknen explodirende Masse, während Ammoniakgas die Krystalle bei längerer Einwirkung in die fast farblose *Verbindung* $(CH_3)_4NJ.Br_2.2NH_3$ überführt. Letztere giebt an der Luft in einigen Tagen das gesammte Ammoniak ab, indem wieder das Dibromjodid entsteht. — Das *Tetramethylammoniumjodid* wird in einem trockenen *Chlorstrome* zunächst dunkel, dann rasch hellgelb. Zur Vollendung der Reaction wurde im Wasserbade erhitzt, wobei eine heftige Einwirkung erfolgte, die erhaltene hellgelbe Masse gepulvert und nochmals in der Hitze mit Chlor behandelt. Aus der Lösung des Productes in heifsem Alkohol schieden sich beim Erkalten gelbe, federförmige Krystalle von *Tetramethylammoniumdichlorjodid*, $(CH_3)_4NJ.Cl_2$, aus. Dieses ist luftbeständig, zersetzt sich aber zum grofsen Theile in alkoholischer Lösung bei längerem Stehen, viel rascher beim Erhitzen. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 216 bis 220°. Mit Ammoniakflüssigkeit giebt es eine dunkle, explosive Substanz (*Jodstickstoff?*). Trockenes Ammoniakgas wirkte viel langsamer und weniger vollständig auf das Dichlor- als auf das Dibromjodid (siehe oben) ein. Dabei wurde der Körper sofort dunkelolivengrün, dann rasch graulichgrün. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit liefsen die Masse oberflächlich cacaofarbig werden. Die *Verbindung* $(CH_3)_4NJ.Cl_2.2NH_3$ wurde nicht gewonnen. Weltzien[1]) hatte durch Umkrystallisiren von *Tetramethylammoniumtrichlorjodid*, $(CH_3)_4NJ.Cl_3$, aus Wasser eine Verbindung von der annähernden Zusammensetzung des obigen Dichlorjodides erhalten. — *Chlorjod* reagirt mit festem *Tetramethylammoniumbromid* unter Zischen. Das mit Aether gewaschene und aus heifsem Alkohol krystallisirte Product erwies sich als das obige Tetramethylammoniumdichlorjodid und nicht als das erwartete *Tetramethylammoniumchlorbromjodid*, $(CH_3)_4NJ.BrCl$. — *Tetra-*

[1]) JB. f. 1856, 525.

methylammoniumbromid und *-chlorid* werden in Berührung mit *Bromdampf* rasch orangebraun, dann allmählich halbflüssig, später wieder etwas fester. Beim Ueberführen von Luft wurden die Producte zunächst wieder halbflüssig und dunkelbraun, indem rasch Brom entwich, später theilweise wieder fest. Die noch halbflüssigen Massen erstarrten in Contact mit Aether sofort. Durch späteres Lösen in Alkohol und Verdunsten im Vacuum resultirten gelbliche Krystalle. Die *Verbindungen* waren sehr unbeständig. Sie gaben an feuchter Luft rasch Brom ab und wurden farblos. Der so aus dem Chloride hervorgehende Rückstand war farblos und sehr zerfliefslich, der aus dem Bromide erhaltene weniger hygroskopisch. Beide obige *Additionsproducte* wurden durch Berührung mit Ammoniaklösung dunkler und lösten sich später unter schwacher Gasentwickelung auf. — *Chlorgas* wirkte auf *Tetramethylammoniumbromid* und *-chlorid* nur langsam ein, ohne das äufsere Ansehen der letzteren wesentlich zu verändern. Nach längerer Einwirkung gaben beide Producte an der Luft nur wenig Chlor ab. Beim Befeuchten mit Wasser gab das Product aus dem Bromide keine Gasblasen aus, es wurde aber dunkler. Das Product aus dem Chloride entwickelte mit Wasser etwas Chlor. Beide *Additionsproducte* zerflossen an feuchter Luft rasch. — Läfst man auf trockenes *schwefelsaures Tetramethylammonium* einen mit *Bromdampf* beladenen Luftstrom einwirken, so wird ersteres sofort braun und absorbirt begierig Brom, ohne vollständig flüssig zu werden. Der Bromgehalt des Productes war nach eintägiger Behandlung ein viel gröfserer als der Formel $[(CH_3)_4N]_2SO_4 . Br_2$ entsprochen haben würde und war nach 17 tägigem Verweilen über Aetzkali im Exsiccator noch nicht vollständig bis zu jenem Betrage herabgesunken. — In einem trockenen Chlorstrome wurde das Sulfat rasch hellgelb, ohne zu zerfliefsen. Das Product zerflofs an der Luft rasch und gab dabei etwas Chlor ab. In Wasser löste es sich sehr schnell auf, indem wenig Chlor austrat. — *Tetraäthylphosphoniumjodid*, $(C_2H_5)_4PJ$, wird im *Bromdampf* sofort röthlichbraun, später dunkelbraun und flüssig. Beim Entweichen des überschüssigen Broms erstarrt das Product zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die sich ziemlich leicht in

kaltem Alkohol löst und daraus in glänzenden, orangegelben Krystallen erscheint.

A. Ladenburg[1]) berichtete weiter über *Pentamethylendiamin*[2]), sowie ferner auch über *Tetramethylendiamin.* — Bei der früher von Demselben[2]) angegebenen Darstellung des Pentamethylendiamins durch Reduction von *Trimethylencyanür* kann man das direct gewonnene Chlorhydrat durch Waschen mit kaltem absolutem Alkohol von salzsaurem Piperidin befreien, mit concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzen, das Flüssigbleibende abgiefsen und über Kali trocknen. Die reine Base ist in Aether fast unlöslich. Aus diesem Grunde gelingt der frühere Abscheidungsmodus der Base nur dann, wenn das rohe salzsaure Salz nicht weiter gereinigt worden ist, indem dann das der Base beigemischt bleibende Piperidin den Uebergang derselben in den Aether erleichtert. Das *salzsaure* Pentamethylendiamin löst sich sehr schwer in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Das reine Pentamethylendiamin siedet bei 178 bis 179°. Es erstarrt in einer Kältemischung sofort zu Krystallen, schmilzt aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Das *Goldsalz* erscheint in schönen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Auch das *Pikrat* und das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 3HgCl_2$, lösen sich leicht und krystallisiren. Das Chlorhydrat läfst auf Zusatz von Jodjodkalium sofort das aus Alkohol in schönen, fast schwarzen, kaum in kaltem, dagegen in heifsem Wasser löslichen Krystallen sich abscheidende *Perjodid* ausfallen. Die Base erwies sich identisch mit dem *Cadaverin* von Brieger[3]). *Aethylencyanür* wird durch Natrium und Alkohol in weit weniger glatter Weise reducirt als das Trimethylencyanür. Es ergiebt sich mehr Ammoniak und weniger *Tetramethylendiamin*, $C_4H_{12}N_2$, ferner in geringer Menge *Pyrrolidin*[4]). Die Reduction ist bei nicht zu hoher Temperatur auszuführen und die Neutralisation der Destillate mit Salzsäure genau vorzunehmen. Das alkoholische Destillat enthält vorwiegend Ammoniak, das wässerige Tetramethylendiamin. Das rohe Chlor-

---

[1]) Ber. 1886, 780; Compt. rend. 103, 809. — [2]) JB. f. 1885, 778, 817, 1681. — [3]) JB. f. 1885, 1732. — [4]) JB. f. 1885, 799.

hydrat, $C_4H_8N_2H_4 . 2HCl$, des letzteren krystallisirt man wiederholt aus 85 procentigem Alkohol, wobei es in tafelartigen, weichen Krystallen resultirt. Die freie, durch Destillation des Salzes mit etwas concentrirter Kalilauge und festem Aetznatron gewonnene Base ergab nach dem Entwässern mit Aetzkali bei der Destillation unterhalb 150° anscheinend etwas Pyrrolidin. Das reine Tetramethylendiamin siedet bei 158 bis 160°. Es ist eine farblose, bei niedriger Temperatur leicht krystallinisch erstarrende, bei 23 bis 24° wieder schmelzende Flüssigkeit von sehr starkem Piperidingeruch, die rasch Kohlensäure anzieht, an der Luft etwas raucht und sich in Wasser leicht löst. Die Base vermag die stärksten Säuren zu neutralisiren. Das hübsch krystallisirende *Sulfat* ist nicht zerfliefslich. Das *Chloroplatinat*, $C_4H_8N_2H_4 . 2HCl . PtCl_4$, resultirt aus nicht zu verdünnter wässeriger Flüssigkeit in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Golddoppelsalz* bildet gelbe Prismen, das schwer lösliche *Pikrat* seideglänzende, verfilzte, dünne gelbe Nadeln. Jodjodkaliumsolution erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats einen undeutlich krystallinischen Niederschlag; Quecksilberchlorid und Cadmiumkaliumjodid fällen nicht. — Zur Isolirung des bei der Reduction des Aethylencyanürs als Nebenproduct auftretenden *Pyrrolidins* (S. 701) wurde die wässerige Lösung des rohen salzsauren Tetramethylendiamins mit Natron versetzt, mit Aether extrahirt, dieser mit Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure wässerige Lösung ergiebt nun nicht das schwer lösliche Chloroplatinat des Tetramethylendiamins, sondern das äufserst leicht lösliche Platinsalz des Pyrrolidins. Andererseits lieferte sie das schwer lösliche, sehr bald krystallinisch erstarrende, ölige *Golddoppelsalz*, $C_4H_9NHCl . AuCl_3$, welches nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zersetzung bei 206° schmolz. Nach dieser Bildungsweise ist das Pyrrolidin als *Tetramethylenimin*, $(CH_2)_4NH$, aufzufassen. — Auch Monocyanüre lassen sich in der angegebenen Weise zu Aminen reduciren. *Benzylcyanid* liefert derart in guter Ausbeute *Phenyläthylamin*, dessen Siedepunkt Ladenburg zu 194,5 bis 195° statt 193° fand. — Oldach führte analog das *Cyanäthyl* in *Propylamin* über, welches in dieser Weise leicht darstellbar ist.

Wiederholte Versuche, aus dem *Aethylendiamin* das *Aethylenimin*, C_2H_4NH, zu gewinnen, waren seither erfolglos.

A. Ladenburg[1]) hat die Identität des *Pentamethylendiamins*[2]) mit dem *Cadaverin*, $C_5H_{14}N_2$, von Brieger[3]) constatirt. Die von Bocklisch[4]) angegebene schwache Blaufärbung des Cadaverins mit Ferricyankalium erhielt Ladenburg mit keiner der Basen. — Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_5H_{14}N_2 . 2HCl . 3HgCl_2$, des Pentamethylendiamins wurde durch Vermischen der *wässerigen* Lösungen von Quecksilberchlorid und Pentamethylendiaminchlorhydrat als krystallinischer Niederschlag erhalten. Brieger (a. a. O.) hatte aus *alkoholischer* Lösung das Salz $C_{15}H_{14}N_2 . 2HCl . 4HgCl_2$ gewonnen. Wie das Pentamethylendiamin[5]) liefs sich auch das Cadaverin in *Piperidin* überführen. Die physikalischen Eigenschaften, sowie die Reactionen des Cadaverins und Pentamethylendiamins stimmten völlig überein.

T. Langelli[6]) besprach das *Trimethylpropylammoniumjodid* und die Zersetzungsproducte des entsprechenden *Hydrates* durch Hitze. — Ersteres wurde durch langsames Vermischen einer Lösung von Propylamin (10 g) in Methylalkohol (2 Vol.) mit Jodmethyl (30 g) unter Kühlen durch fliefsendes Wasser und schliefslichem einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt. Nach dem Verdampfen löst man in Wasser, behandelt mit überschüssigem festem Aetzkali und destillirt mit Wasserdampf, bis nichts alkalisch Reagirendes mehr übergeht. Dabei ergab sich im Destillate eine wässerige Flüssigkeit neben einem Oele (Propylamin und Methylpropylamin). Aus dem Destillationsrückstande schied sich Trimethylpropylammoniumjodid, $(C_3H_7)(CH_3)_3NJ$, als schweres Oel ab. Letzteres erstarrte in der Kälte und lieferte nach dem Absaugen, durch Lösen in kaltem, absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether, das Jodid als krystallinisches weifses Pulver. Dasselbe erschien aus Alkohol in langen, bei 190° schmelzenden Nadeln. Aus dem Jodide ergab sich durch

---

[1]) Ber. 1886, 2585. — [2]) JB. f. 1885, 778; dieser JB., vorige Abhandlung. — [3]) JB. f. 1885, 1732. — [4]) Daselbst. — [5]) Daselbst, S. 817, 1681. — [6]) Gazz. chim. ital. 16, 385.

Zersetzen mit Wasser und Chlorsilber, Verdampfen des Filtrates, Aufnehmen des weifsen krystallinischen *Chlorides* mit wenig Wasser und etwas Salzsäure, sowie Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $[C_3H_7(CH_3)_3NCl]_2 . PtCl_4$, als gelber, krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden konnte. Die Reaction zwischen Propylamin und Jodmethyl war nach der Gleichung $4 C_3H_7NH_2 + 4 CH_3J = C_3H_7(CH_3)_3NJ + C_3H_7NH(CH_3) . HJ + 2 C_3H_7NH_2 . HJ$ verlaufen. — Aus dem Trimethylpropylammoniumjodide wurde das *Hydrat*, $C_3H_7(CH_3)_3N(OH)$, durch Behandeln des ersteren in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd und Verdampfen des stark alkalisch reagirenden Filtrates zur Syrupsconsistenz gewonnen. Bei der Destillation dieser Ammoniumbase traten Propylen, C_3H_6, und Trimethylamin auf. Das Propylen wurde durch Darstellung des Dibromides, $C_3H_6Br_2$, als das normale erkannt.

A. Wohl[1]) hat Verbindungen von *Hexamethylenamin*, $C_6H_{12}N_4$[2]), mit Alkyljodiden dargestellt. Ersteres wurde nach Hofmann's[3]) Vorgange durch Eindampfen einer wässerigen Formaldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak bereitet. Um rasch grofse Mengen einer reinen concentrirten *Formaldehyd*lösung darzustellen, bedient man sich einer Methode, deren Princip auf der Beobachtung Baeyer's[4]) beruht, dafs Methylal von Schwefelsäure sehr leicht in Methylschwefelsäure und eine lose Verbindung von Schwefelsäure mit Formaldehyd zerlegt wird, die schon in der Wärme in ihre Componenten zerfällt. Man mischt 1 Vol. käufliches *Methylal* unter Abkühlen langsam mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, läfst 2 Vol. Wasser hinzufliefsen und schüttelt, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist, indem man die geringen Mengen des sich schon dabei entwickelnden Formaldehyds in starkem, wässerigem Ammoniak auffängt. Sodann wird der gesammte gebildete Formaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben

---

1) Ber. 1886, 1840. — 2) Butlerow's Hexamethylenamin, JB. f. 1860, 429; f. 1867, 500. — 3) In der JB. f. 1869, 502 citirten Abhandlung. — 4) JB. f. 1873, 350.

und der unterhalb 100° siedende Theil des Destillates mit festem Kali versetzt, welches das unveränderte Methylal abscheidet. Die von letzterem getrennte Lösung wird fast neutralisirt und unter zeitweisem Zusatze einiger Tropfen Ammoniak langsam zum Syrup eingedampft. Letzterer Zusatz ist nöthig, weil sich sonst ein Theil des Hexamethylenamins zersetzen würde. Man nimmt den Rückstand mit heifsem, absolutem Alkohol auf und läfst erkalten. Es scheidet sich alsdann das Hexamethylenamin, $C_6H_{12}N_4$, in schönen rhombischen Krystallen aus. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, ferner in etwa 7 Thln. heifsem und 14 Thln. kaltem Alkohol. Den Schmelzpunkt des *Chlorhydrats* (vgl. Butlerow a. a. O.) fand Wohl zu 188 bis 189°. Aufserdem wurde ein *Nitrat*, ein *Tartrat* und ein gelbes *Pikrat* dargestellt, welche sämmtlich aus Alkohol in Nadeln krystallisiren, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. *Hexamethylenaminmethyljodid*, $C_6H_{12}N_4 . CH_3J$, entsteht, wenn die Base in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl unter Druck fünf bis zehn Minuten lang auf 100° erhitzt wird. Auch in der Kälte bildet sich der Körper schon. Bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung wird derselbe zersetzt und hinterläfst die Flüssigkeit alsdann beim Verdunsten ein jodhaltiges, nicht erstarrendes Oel. Die bei kurzer Einwirkung in 90 Proc. der theoretischen Ausbeute resultirenden weifsen, seideglänzenden Nadeln des Jodmethylats schmelzen unter Zersetzung bei 190°. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwerer in heifsem, kaum in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung ist das Jodhydrat einer Base, da salpetersaures Silber schon in der Kälte alles Jod ausfällt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird beim Eindampfen nicht zersetzt. Durch Schütteln mit Chlorsilber giebt sie fast sofort das *Chlormethylat*, welches zwar auch neutral reagirt, aber schon weniger beständig ist. Das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{12}N_4 . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, ist ein sehr beständiges, hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, vom ungefähren Schmelzpunkt 205°. Ueberschüssige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Siedehitze das Jodmethylat, wobei Oxy-

methylen auftritt. Nach dem Verdampfen ergiebt sich schwefelsaures Ammonium und das Sulfat einer primären *Base*. Silberoxyd macht eine wässerige oder alkoholische Lösung des Jodmethylats sofort stark alkalisch. Wird die alkoholische Flüssigkeit nach mehrstündigem Kochen am Rückflufskühler destillirt, so enthält das Destillat ein primäres Amin (Methylamin?) und die rückständige Flüssigkeit erhebliche Mengen Hexamethylenamin. Analog dem Silberoxyd wirken verdünnte Alkalilaugen schon in der Kälte auf das Jodmethylat ein. Letzteres bildet mit Brom und Jod eine ganze Reihe von Additionsproducten. — Mit Aethyljodid reagirt Hexamethylenamin in absolut alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Erhitzt man fünf bis zehn Minuten hindurch auf 100°, so entsteht *Hexamethylenamin-äthyljodid*, $C_6H_{12}N_4 . C_2H_5J$, in weifsen, bei 133° schmelzenden Nadeln. Der Körper gleicht in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen sehr dem Jodmethylat. Er zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkte. — *Dihexamethylenaminmethylenjodid*, $(C_6H_{12}N_4)_2 . CH_2J_2$, wurde durch zweistündiges Erhitzen der Componenten in Chloroformlösung auf 100° erhalten. Die ausgeschiedenen weifsen, bei 165° schmelzenden Nadeln lösen sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Silbernitrat scheidet auch aus diesem Körper schon in der Kälte das gesammte Jod ab. Es liegt also das Jodhydrat einer zweisäurigen Base vor.

F. Tiemann[1]) setzte Seine[2]) Mittheilungen über *Glucosamin* fort. Erhitzt man 1 Thl. des Chlorhydrats mit 2 Thln. salzsaurem *Phenylhydrazin*, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 22 Thln. Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade, so ergiebt sich *Phenylglucosazon*, $C_{18}H_{22}N_4O_4$ [3]), wonach das Glucosamin der Ammoniakabkömmling eines Kohlenhydrats, $C_6H_{12}O_6$, wäre. Das resultirende Phenylglucosazon ist zunächst ein gelber, krystallinischer Niederschlag; er schmilzt nach dem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser unter 180°, erhält aber den richtigen

[1]) Ber. 1886, 49. — [2]) JB. f. 1884, 606. — [3]) Vgl. E. Fischer, JB. f. 1884, 1403.

Schmelzpunkt (205°) nach dem Waschen mit wenig Aceton und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Aceton. *Bromwasserstoffsaures Glucosamin*, $C_6H_{13}NO_5.HBr$, ergiebt sich in krystallisirtem Zustande, wenn man Chitin in concentrirter Bromwasserstoffsäure löst, die überschüssige Säure verjagt, mit viel Wasser verdünnt, mit Thierkohle kocht und zur Krystallisation eindampft. Nach längerem Stehen resultirt eine dunkle Krystallmasse, die nach dem Waschen und Umkrystallisiren farbloses Salz ergiebt. Dieses zersetzt sich in feuchtem Zustande beim Erwärmen an der Luft unter starker Bräunung, nicht mehr so nach successivem Waschen mit Alkohol und Aether. Das Salz bildet glänzende, anscheinend monosymmetrische, leicht in Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether lösliche wasserfreie Prismen. Chitin wird auch von starker Jodwasserstoffsäure gelöst, doch erfolgt schon bei vorsichtigem Eindampfen starke Zersetzung, so dafs *Jodwasserstoffsaures Glucosamin* sich nicht erhalten liefs. — Nach Angabe Desselben fand R. Wegscheider für wässerige Lösungen bei 20° die specifische Rotation des *salzsauren Glucosamins* $(\alpha)_D = + 74,64$ resp. 70,61, je nachdem die Flüssigkeit 5,1584 oder 2,5926 Proc. des Salzes enthielt. Das specifische Rotationsvermögen fällt also mit Zunahme der Verdünnung. Letztere Thatsache hatte schon Ledderhose[1]) angegeben, wenn Er auch für die specifische Rotation des salzsauren Glucosamins, welche nach Ihm von der Temperatur (0 bis 21,5°) nicht abhängig ist, etwas niedrigere Werthe fand als Tiemann. Jener hatte für Gehalte der Lösungen von 1,2476, 1,1043 und 0,6238 g in 25 ccm, d. i. 4,99, 4,42 und 2,50 Proc. $\alpha_{(D)}$ zu 67,93, 68,00 und 68,53, für 10- bis 16,7 procentige Lösungen $\alpha_{(D)}$ zu 69,2 bis 70,15 gefunden. Es findet also nach Ledderhose bei stärkerer Verdünnung wieder ein Wachsen des specifischen Drehungsvermögens des salzsauren Glucosamins statt. — F. Tiemann[2]) hat ferner noch über das specifische Drehungsvermögen und die Krystallform des *bromwasserstoffsauren Glucosamins* berichtet. Nach H. Landolt's Ermittelungen, welche mit

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 nicht übergegangen). — [2]) Ber. 1886, 155.

einem Halbschattenapparate mit Lippich'schem Polarisator vorgenommen wurden, ist das specifische Drehvermögen des Salzes in wässerigen Lösungen mit Gehalten von 22,555 resp. 12,505 resp. 5,312 Proc. beziehungsweise $[\alpha]_D = 59{,}37$, 59,63 und 60,23. Die Werthe wachsen also mit zunehmender Verdünnung. Aus obigen Zahlen ergiebt sich für den Einfluſs des Procentgehaltes (q) der Lösung an Wasser auf die specifische Rotation die Formel $[\alpha]_D = 55{,}21 + 0{,}053053q$. Die Krystalle des Salzes sind nach A. Fock isomorph mit denen des Chlorhydrats[1]. Das Krystallsystem ist das monosymmetrische: $a:b:c = 1{,}5889:1:0{,}7786$, $\beta = 85^0\,30'$. Die beobachteten Formen waren $\infty P \infty\,(100)$, $+P\infty(\bar{1}01)$, $+3P\infty(\bar{3}01)$, $\infty P\,2\,(210)$, $-P\,(111)$ und $+P'(\bar{1}11)$, die Fundamentalwinkel $(\bar{1}00):(\bar{1}01) = 67^0\,34'$, $(\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = 71^0\,29'$ und $(\bar{1}00):(\bar{3}01) = 35^0\,37'$. Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkommen nach: (100), die optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, die erste Mittellinie in letzterer Ebene und wenig gegen die Normale zu (100) geneigt.

E. Fischer[2]) erhielt bei der Reduction von *Phenylglucosazon*, welches aus Phenylhydrazin mit Dextrose oder Lävulose entsteht, leicht basische Producte, wie schon früher[3]) erwähnt wurde. Es ist nun gelungen, aus dem Reductionsproducte eine gut charakterisirte Base abzuscheiden, welche mit dem Glucosamin, $C_6H_{13}NO_5$, von Ledderhose[4]) isomer ist und daher als *Isoglucosamin* bezeichnet wird. Sie entsteht reichlich bei Ausführung der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak. Ihre Bildung läſst sich durch die Gleichung $C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + 6H = C_6H_{13}NO_5 + NH_3 + 2C_6H_5NH_2$ ausdrücken. Zur Bereitung des Phenylglucosazons geht man zweckmäſsig vom Invertzucker statt von der Dextrose aus. Man erwärmt 100 g *Rohrzucker* mit 1 Liter Wasser und 10 g concentrirter Schwefelsäure etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, fügt 100 g Phenylhydrazin und 170 g essigsaures Natrium hinzu und erwärmt

---

[1]) Vgl. Bücking bei Hoppe-Seyler, Zeitschr. physiol. Chem. 4, 142 (in den JB. f. 1880 nicht übergegangen). — [2]) Ber. 1886, 1920. — [3]) JB. f. 1884, 1403. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 4, 148 (In den JB. f. 1880 nicht übergegangen); vgl. auch JB. f. 1884, 606; diesen JB. S. 706 ff.

$1^1/_2$ Stunden weiter auf dem Wasserbade. Der sich ausscheidende gelbe krystallinische Niederschlag wird wiederholt mit Wasser und einige Male mit kaltem Alkohol gewaschen. Die erste wässerige Mutterlauge giebt bei nochmaligem zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine weitere Menge des Körpers. Die Gesammtausbeute an letzterem betrug etwa 80 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin. Zur Reduction des *Phenylglucosazons* suspendirt man dieses in einem Gemische von 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, trägt in die auf 40 bis 50° erwärmte Flüssigkeit allmälig circa $2^1/_2$ Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig ein, indem man kräftig schüttelt. Sobald alles Phenylglucosazon in Lösung gegangen ist, wird filtrirt, die dunkelrothe Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt und das gelbe Filtrat unter stark vermindertem Druck bei nicht mehr als 50° sofort zur Syrupconsistenz eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in Alkohol giebt auf Zusatz von viel absolutem Aether eine dunkel gefärbte, syrupöse Abscheidung, die nach längerem Stehen gröfstentheils krystallinisch erstarrt. Die dabei sich ausscheidenden Krystalle (10 bis 12 Proc. vom angewandten Phenylhydrazin) von *essigsaurem Isoglucosamin* werden mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, in sehr wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol wieder ausgefällt. Es resultirt so das *Acetat*, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$, in schönen, farblosen, meist concentrisch gruppirten, feinen Nadeln. Dasselbe beginnt bei 135° sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Salze der Base mit Mineralsäuren krystallisiren schwierig. Das beim Verdampfen des essigsauren Salzes mit Salzsäure als Syrup sich ergebende *Chlorhydrat* wird leicht von Wasser, Alkohol und starker Salzsäure aufgenommen. Durch dieses Salz ist das Isoglucosamin vom Glucosamin gut zu unterscheiden. Das sehr leicht in Wasser lösliche *Sulfat* wird durch Alkohol und Aether als Syrup gefällt. Das aus der alkoholischen Lösung des Acetats durch Platinchlorid in schwach gelben Flocken abgeschiedene *Chloroplatinat* ist sehr stark hygroskopisch und zerfliefst rasch zu einem Syrup. Versetzt man eine alkoholische Lösung des

Acetats mit Pikrinsäure und Aether, so scheidet sich das *Pikrat* langsam in feinen, gelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen ab. Das *Oxalat*, $C_6H_{13}NO_5 . C_2H_2O_4$, wird aus einer Auflösung des Acetats in sehr wenig Wasser, welche mit einer Alkohollösung von überschüssiger Oxalsäure versetzt worden ist, durch viel absoluten Alkohol in farblosen Tropfen gefällt. Diese erstarren nach kurzer Zeit krystallinisch. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol. Zwischen 140 bis 145° zersetzt es sich. Wird die wässerige Lösung mit überschüssigem Kalkhydrat versetzt, aus dem Filtrate der Kalk durch Kohlensäure abgeschieden und die filtrirte Flüssigkeit verdampft, so hinterbleibt die freie Base als Syrup, der sich in Alkohol, jedoch nicht in Aether löst. Krystallisirt liefs sich die Base seither nicht gewinnen. Sie zeigt fast alle Reactionen des Glucosamins und reducirt alkalische Kupferlösung sowie ammoniakalische Silberlösung, ebenso wie dies Dextrose und Lävulose thun. Die Lösungen der Salze werden beim Erwärmen mit verdünntem Alkali sehr rasch gelb und später braun gefärbt. Dabei entweicht viel Ammoniak und es tritt starker Caramelgeruch auf. Mit Phenylhydrazin regenerirt die Base sehr leicht das Phenylglucosazon. Man erwärmt zu diesem Behufe eine Lösung von 1 Thl. essigsaurem *Isoglucosamin* in 20 Thln. Wasser mit 2 Thln. salzsaurem *Phenylhydrazin* und 3 Thln. essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade, wobei sich schon nach wenigen Minuten das Phenylglucosazon in feinen gelben Nadeln (Schmelzpunkt 204°) ausscheidet. Beim Glucosamin erfolgt die Bildung des Hydrazinderivates [1]) viel langsamer. Wässerige Lösungen der Isoglucosaminsalze drehen die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links. Dies deutet darauf hin, dafs das Isoglucosamin zur Lävulose in ähnlicher Beziehung stehe, wie das Glucosamin zur Dextrose. In diesem Falle würde bei der Entstehung des Isoglucosamins ein Uebergang von der Dextrose- zur Lävulosereihe stattfinden, indem beide Zuckerarten wie beide Amine mit Phenylhydrazin das nämliche Phenylglucosan geben. Die Reaction erfolgt bei den links-

---

[1]) Vgl. Tiemann, diesen JB. S. 706.

drehenden Verbindungen leichter und glatter als bei den rechtsdrehenden. — *Phenyllactosazon* [1]), $C_{24}H_{32}N_4O_9$, liefert bei der Reduction mit Zink und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung von ganz ähnlichen Eigenschaften wie das Glucosamin. — Fischer hält es für möglich, dafs derartige Verbindungen die Zwischenproducte bei der Umwandlung der *Kohlenhydrate* in *Proteïnkörper* im pflanzlichen Organismus bilden. Bei Versuchen, solche Basen durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Zuckerarten zu erhalten, ergab sich, dafs Lävulose viel leichter als Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammonium angegriffen wird. — Auch die *Hydrazinderivate* der gewöhnlichen *Aldehyde* und *Ketone* liefern, und zwar ebenso leicht wie diejenigen der Zuckerarten, Aminbasen [2]).

Nach F. Kreutz [3]) krystallisirt das *oxalsaure Glyoxalisoamylin*, $(C_7H_{12}N_2)_2 . C_2H_2O_4$ [4]), rhombisch; $a : b : c$ ist $= 0,4784 : 1 : 0,4603$. Die beobachteten Formen waren (110), (011), selten (010), die Winkel $(110):(1\bar{1}0) = 51^0\ 08'$ und $(011):(0\bar{1}1) = 49^0\ 26'$. Die Krystalle sind spaltbar nach (010); die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zu (010).

H. Weil [5]) theilte in einer „Zur Kenntnifs des *Diacetonamins*" überschriebenen Abhandlung Untersuchungen mit über den indifferenten Körper $C_7H_{13}O_2N$, welchen Heintz [6]) durch Verseifen des aus salzsaurem Diacetonamin und Blausäure erhaltenen Nitrils, $CH_3C(OH)(C\equiv N)-CH_2-C(CH_3)_2NH_2$, mit Salzsäure erhielt. Heintz hatte die Verbindung $C_7H_{13}O_2N$ als das Anhydrid einer Amidosäure, $C_7H_{15}O_3N$ (der Amidotrimethylbutyllactinsäure), angesehen. Weil theilt letztere Auffassung, weil die genannte und weiter unten zu beschreibende Amidosäure, deren Isolirung Heintz mifslang [7]), thatsächlich unter Wasserabgabe jenes Anhydrid liefert. Dagegen kommt dem letzteren nicht die von Heintz [6]) angenommene Constitution zu. Der Körper ist vielmehr als das Oxyderivat eines methylirten und reducirten Pyrrols zu betrachten.

---

[1]) JB. f. 1884, 1403. — [2]) Vgl. J. Tafel, diesen JB. S. 681. — [3]) Zeitschr. Kryst. 11, 335 (Ausz.) — [4]) JB. f. 1884, 609. — [5]) Ann. Chem. 232, 206. — [6]) JB. f. 1877, 443. — [7]) Vgl. S. 714, Anm. [1]).

Derselbe verliert beim Erwärmen mit Schwefelsäure die Elemente des Wassers und geht in eine Base $C_7H_{11}ON$ über, welche bei kräftiger Reduction 2 Atome Wasserstoff aufnimmt und eine Hydrobase, $C_7H_{13}ON$, ergiebt. Diese liefert bei der Destillation mit Zinkstaub die Base $C_7H_{15}N$, welche ein Homologon des Pyrrolidins (Tetrahydropyrrols[1]) zu sein scheint (Trimethylpyrrolidin?). Weil nennt die Verbindungen $C_7H_{13}ON$ und $C_7H_{13}O_2N$, als Derivate einer Base $C_7H_{13}N$, gemäfs der Nomenclatur Ciamician's Oxy- und Dioxytrimethylpyrrolin, den Körper $C_7H_{11}ON$ Anhydrodioxytrimethylpyrrolin. — Zur Darstellung des *Dioxytrimethylpyrrolins* (*Amidotrimethylbutyllactinsäureanhydrids*), $C_7H_{13}O_2N$, ist die von Heintz (a. a. O.) befolgte Methode des Erhitzens von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° u. s. w. nicht sehr geeignet. Zweckmäfsiger läfst man eine mäfsig concentrirte Lösung jenes Chlorhydrats mit dem Doppelten der berechneten Menge concentrirter wässeriger Blausäure mehrere Stunden in der Kälte stehen, setzt Ammoniak hinzu, läfst nunmehr 24 Stunden stehen und verfährt dann weiter nach den Angaben von Heintz. Aus heifsem Alkohol krystallisirt, dieser früher[2]) *Amidotrimethylbutyllactid* genannte Körper in farblosen derben Krystallen. Beim Auskochen der noch nicht umkrystallisirten Substanz mit Alkohol hinterbleibt bisweilen in geringer Menge *Amidotrimethylbutyllactinsäure*, $C_7H_{15}O_3N$, als weifses, krystallinisches, in Alkohol und Aether nicht, in Wasser mit neutraler Reaction leicht lösliches und daraus in farblosen prismatischen Krystallen erscheinendes Pulver. Die Säure schmilzt bei 210° und geht bei höherer Temperatur glatt in ihr obiges Anhydrid über. Dieses, Dioxytrimethylpyrrolin, schmilzt bei 202°. Seine wässerige Lösung reagirt neutral und scheidet auf Zusatz concentrirter Alkalilaugen die Verbindung unverändert ab. Diese löst sich leicht in heifsem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Ligroïn, Chloroform und Aether. Ebensowenig wie von Jodmethyl, bei selbst 160°, wird sie von kochendem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid angegriffen. Salpetrige Säure erzeugt kein Nitrosoderivat.

[1]) JB. f. 1885, 799. — [2]) Vgl. bei Heintz a. a. O.

Leicht reagiren dagegen Phosphorpentachlorid und starke Schwefelsäure. Giefst man das in der Kälte bereitete, flüssig gewordene Gemenge von ersterem und Dioxytrimethylpyrrolin in Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten eine Verbindung von der Formel $C_7H_{12}ONCl$ als weifse krystallinische Masse aus. Das aus Wasser umkrystallisirte Product schmilzt bei 158°. Dasselbe scheint durch Austausch eines Hydroxyls gegen Chlor entstanden zu sein. Wird Dioxytrimethylpyrrolin mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es vollständig in *Anhydrodioxytrimethylpyrrolin*, $C_7H_{11}NO$, über. Letzteres fällt auf Zusatz von concentrirter Natronlauge zu der sauren Lösung in schönen Nadeln aus. Man nimmt dieselben mit Aether auf und läfst diesen verdunsten. Die Base schmilzt bei 141,5° und siedet gegen 240° unzersetzt; ihre Dampfdichte fand sich 4,0 statt der berechneten von 4,3. Die Base löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Ligroïn und Benzol. Sie geht mit Wasserdampf schwer über. Jodmethyl, für sich oder in Gegenwart von Alkali und Methylalkohol angewendet, läfst den Körper bei 150° noch unverändert. Salpetrige Säure erzeugt kein Nitrosoamin. Die Base ist demnach anscheinend tertiär. — *Oxytrimethylpyrrolin*, $C_7H_{13}ON$ (secundär), entsteht aus der vorigen Verbindung in kleinerer Menge beim Erhitzen der letzteren mit starker Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 180°, viel leichter durch Einwirkung von Natrium. Zur Ausführung der Reduction in der letzteren Weise löst man das Anhydrodioxytrimethylpyrrolin in Alkohol und trägt zunächst in der Kälte, sodann unter Erwärmen das Doppelte der theoretischen Menge Natrium ein. Später wird mit wenig Wasser zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand destillirt. Die krystallinisch erstarrende Base siedet gegen 220° und schmilzt bei 79,5°. Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn nehmen sie leicht auf. Mit Wasserdämpfen destillirt sie leicht. Sie sublimirt schon in niedriger Temperatur, ist viel leichter flüchtig und löslich als das Anhydrodioxytrimethylpyrrolin. — Aus einer Lösung des Oxytrimethylpyrrolins in verdünnter Schwefelsäure scheidet salpetrigsaures Natrium ein gelbes, nach einiger

Zeit zu gelben glänzenden Blättchen erstarrendes Oel ab. Dieser Körper schmilzt bei 98°, riecht eigenthümlich und giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Wird das Oxytrimethylpyrrolin mit Zinkstaub destillirt, so geht eine auf Wasser schwimmende, rothe, piperindinartig riechende Flüssigkeit über. Das nach dem Trocknen mit Aetzbaryt und dem Destilliren gelbe Oel entsprach der Formel $C_7H_{15}N$ eines *Trimethylpyrrolidins*. Die Base bildet mit den Dämpfen flüchtiger Säuren starke Nebel, löst sich ziemlich schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether und reagirt stark alkalisch. Die wässerige Lösung wird an der Luft röthlich und giebt beim Eindampfen mit Mineralsäuren rothe harzige Massen. Mit Quecksilberchlorid erzeugt sie einen weifsen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag. — Derselbe [1]) berichtigt in einer weiteren Abhandlung die obige Angabe, dafs Heintz die Isolirung der *Amidotrimethylbutyllactinsäure* nicht gelungen sei, dahin, dafs Letzterer [2]) die Säure bereits ausführlicher beschrieben habe. Weil hält Seine eigenen Ansichten über die Constitution des Anhydrids jener Säure aufrecht.

B. Lüdecke [3]) berichtete ausführlicher [4]) über die Krystallform des *sauren oxalsauren Triacetondiamins*, $C_9H_{20}N_2O . 2H_2C_2O_4 . H_2O$. Das System ist das monosymmetrische. Aufser den früher verzeichneten Formen führt Er noch $\bar{P}\infty$ ($\bar{1}01$) und ∞P (110) auf. Die Fundamentalwinkel sind: (100):(110) = 42° 31′, (001):($\bar{1}01$) = 55° 59′ und (100) : (001) = 76° 33′. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach (010).

M. Dennstedt [5]) schlug vor, den Namen der *Pyrrolderivate*, in welchen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff substituirt ist, ein „N" vorauszusetzen, dagegen den anderen Derivaten ein „C" oder, wenn die Substitutionsstelle bekannt ist, einfach ein α, β, γ und δ oder 1, 2, 3 und 4, welche Zeichen das Verhältnifs der Substitutionstelle zum Stickstoff andeuten sollen. So würden sich z. B. folgende Namen ergeben: N-Methylpyrrol, N-Acetyl-

---

[1]) Ann. Chem. 234, 127. — [2]) JB. f. 1878, 443. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 296 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1880, 510. — [5]) Ber. 1886, 2187.

pyrrol, C-Acetylpyrrol, C-Methylpyrrol, N-Methyl-α-Aethylpyrrol u. s. w. Die von Ciamician und Dennstedt[1]) früher als *Pseudoacetylpyrrol* oder *Pyrrylketone* u. s. w. bezeichneten Verbindungen wären zweckmäfsig jetzt C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w., resp. α-Acetylpyrrol, α-β-Diacetylpyrrol u. s. w. zu nennen, wenn die relative Position zum Stickstoff bekannt ist.

G. Ciamician und P. Silber[2]) stellten einige weitere[3]) *Nitroderivate der Pyrrolreihe* dar, indem Sie rauchende Salpetersäure bei niedriger Temperatur auf Pyrrolderivate reagiren liefsen. — Als 3g *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*[4]) in etwa 150ccm rauchende Salpetersäure unter Kühlen durch Wasser eingetragen, das Ganze in viel Wasser gegossen und mit Aether extrahirt wurde, hinterliefs der letztere beim Verdunsten einen Rückstand, welcher beim Erkalten erstarrte. Beim Umkrystallisiren desselben aus heifsem Wasser ergaben sich hellgelbe Nadeln. Das umsublimirte Product bildete lange, weifse Nadeln, die nach abermaligem Krystallisiren aus Wasser bei 149° schmolzen und ein *Mononitropyrrylendimethyldiketon*, $C_4H(NO_2)(C_2H_3O)_2NH$, vorstellten. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und heifsem Wasser. Aus der Auflösung in kohlensauren Alkalilösungen zieht ihn Aether nicht aus. — Die directe Nitrirung der α-*Carbopyrrolsäure* (5 g) gelingt mit viel rauchender Salpetersäure (200 ccm) bei sehr niedriger Temperatur (—18° oder —20°) nicht, denn giefst man das Product in viel Wasser von 0°, erschöpft mit Aether, läfst dessen Verdunstungsrückstand längere Zeit über Aetzkalk stehen, saugt von dem die Hauptmenge der Masse bildenden festen Producte den flüssig gebliebenen Theil ab und krystallisirt jenes aus heifsem Wasser um, so ergiebt sich das früher von Denselben[5]) aus Pyrrylmethylketon erhaltene *Dinitropyrrol*, $C_4H_2(NO_2)_2NH$, vom Schmelzpunkt 152°. Die Amidirung der Verbindung gelang nicht, da dieselbe leicht unter Auftreten von Ammoniak und schwarzen Producten zersetzt wird. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisiren des obigen Dinitropyrrols liefern

---

[1]) JB. f. 1884, 614 ff. — [2]) Ber. 1886, 1078; Gazz. chim. ital. 16, 347. — [3]) JB. f. 1885, 1636. — [4]) JB. f. 1884, 616. — [5]) JB. f. 1885, 1637.

beim Stehen über Schwefelsäure in sehr geringer Menge glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 173° (unter Zersetzung), deren Zusammensetzung sich derjenigen eines *Dinitropyrrols* sehr nähert. Aus Wasser krystallisirt diese *Verbindung* in langen Nadeln. Die Lösung reagirt sauer. Der Körper wird auch von Aether, Alkohol und heifsem Benzol aufgenommen. Die beiden Dinitropyrrole enthalten wahrscheinlich je eine Nitrogruppe in der α-Position, weil die α-Carbopyrrolsäure das Carboxyl in dieser Stellung hat. Die anderweitigen, beim Nitriren der Säure auftretenden öligen Producte wurden seither nicht untersucht.

C. Paal und C. W. T. Schneider[1]) erhielten aus *Acetonylaceton*, $(CH_3COCH_2-)_2$, und aus *Acetophenonacetessigäther*[2]) *Pyrrolderivate* durch Einwirkung von *Aethylendiamin*, *Trimethylendiamin*, *m-Phenylendiamin*, *Benzidin*, *Amidoëssigsäure*, *m-Amidobenzoësäure*[3]), *o-Amidophenol*[3]) und *Amidoazobenzol*. *Harnstoff*, *Oxamid*, *Benzamid*, *o-Mononitroanilin* und *Sulfanilsäure* reagirten hingegen nicht mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigäther. Es können demnach nur *Amidoverbindungen* von stark basischem Charakter Pyrrolderivate erzeugen. — Wird eine Mischung gleicher Theile Acetonylaceton und absoluten Alkohols mit der berechneten Menge *Aethylendiamin* versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt rasch zu einer weifsen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ergiebt sich *N-Aethylen-α-tetramethyldipyrrol*, $C_2H_4[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$[4]), in weifsen, perlmutterglänzenden, bei 125 bis 126° schmelzenden Blättchen, die sich unzersetzt sublimiren und mit Wasserdampf übertreiben lassen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Mineralsäuren nehmen ihn langsam in der Kälte, rascher in der Wärme unter Rothfärbung auf. Er zeigt die Fichtenspanreaction und die Laubenheimer'sche Reaction mit rother Farbe. Das *Chloroplatinat* ist gelb. — *N-Trimethylen-α-tetramethyldipyrrol*, $C_3H_6[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$,

---

[1]) Ber. 1886, 3156. — [2]) JB. f. 1885, 802. — [3]) Vgl. diesen JB.: Phenole. (Dieselben, Ber. 19, 558, o-Dimethylpyrrylphenol und m-Dimethylpyrrylbenzoësäure. — [4]) Nomenclatur nach M. Dennstedt, vgl. diesen JB. S. 714.

entsteht durch Erhitzen berechneter Mengen *Trimethylendiamin* und Acetonylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung bei 120°. Man giefst das Reactionsproduct in heifse, verdünnte Essigsäure und krystallisirt das ausfallende gelbe Pulver aus verdünntem Alkohol um. Die resultirende, krystallinische, gelbliche Substanz schmilzt bei 76 bis 77° und löst sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether. Concentrirte Mineralsäuren und Eisessig nehmen sie mit rother Farbe auf und zersetzen sie rasch. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich auch hier erhalten. Das aus salzsaurer Lösung sich ergebende *Chloroplatinat* ist gelb. — *N-p-Diphenylen-α-tetramethyldipyrrol*, $(C_6H_4)_2[-NC_4H_2(CH_3)_2]_2$, wird bei 12stündigem Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von berechneten Mengen *Benzidin* und Acetonylaceton erzeugt. Der Verdunstungsrückstand wird mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform aufgenommen. Beim Verdunsten resultiren farblose, mäfsig in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Chloroform lösliche Tafeln. Der Körper ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich ziemlich rasch in seinen Lösungen, namentlich in der Wärme. Bei 130° wird er braun und bei noch höherer Temperatur zersetzt er sich vollständig. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction treten ein. — Beim Vermischen von *Aethylendiamin* mit *Acetophenonacetessigäther* tritt unter starker Verharzung eine heftige Reaction ein. Als dagegen dieser Aether unter Kühlung durch Eis mit dem Amin nur überschichtet wurde, erstarrte bei längerem Stehen das Ganze krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Essigsäure ergab sich *N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$ [1], in schön schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°, die in höherer Temperatur destilliren, sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Salzsäure, Wasser und Ligroïn lösen. Concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure nehmen die Substanz auf; letztere Säure läfst sie nach Zusatz von Wasser unverändert

---

[1] Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung ist in die obige umzuändern! (*B.*)

wieder ausfallen. Die Laubenheimer'sche Reaction erfolgt damit, nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure*, $C_2H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]_2$ [1]), entsteht aus ihrem vorstehend beschriebenen Aether durch einstündiges Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Das beim Erkalten sich in langen Nadeln ausscheidende *Kaliumsalz* der Säure wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das abgeschiedene Product aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 181° und giebt in höherer Temperatur unter Abspaltung von Kohlensäure das nicht näher untersuchte *N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol*, $C_2H_4[-NC_4H_2(CH_3)(C_6H_5)_2]_2$ [1]). Die Säure wird von den wenigsten der gebräuchlichen Lösungsmittel aufgenommen, von Alkohol, Eisessig und starker Salzsäure schwer. — *N-Essigsäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$, bildet sich bei zweitägigem Stehen einer Lösung von Acetophenonacetessigäther und *Amidoëssigsäure* (*Glycocoll*) in wenig Eisessig; er wird durch Wasser abgeschieden. Man löst den Niederschlag in Ammoniak, schüttelt in der Lösung vorhandenes Harz mit Aether aus, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt einmal aus Essigsäure um. Es ergeben sich feine, weiſse, bei 131° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, freien und kohlensauren Alkalien, in Mineralsäuren erst in der Wärme unter Rothfärbung lösen. Die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction lassen sich damit erhalten. Das *Blei-*, *Quecksilber-* und *Silbersalz* sind dicke, weiſse Niederschläge. Das *Kupfersalz* ist hellgrün. Erdalkalisalze erzeugen mit dem Ammoniumsalze der Verbindung schwache Trübungen, Mangan- und Zinksalze weiſse, Kobaltsalze blaue und Eisenoxydsalze gelbe Fällungen. — *N-Essigsäure-α-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $(CO_2H)CH_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$, wird durch halbstündiges Kochen ihres obigen Aethers mit alkoholischem Kali, Fällen mit Säure und Krystallisiren aus Alkohol

[1]) Die jedenfalls verdruckte Formel in der Originalabhandlung ist in die obige umzuändern! (*B.*)

in kleinen, weifsen, unter Abspaltung von Kohlensäure bei 152⁰ schmelzenden Nadeln erhalten, die schwer in Wasser, Chloroform, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit sofort, die auf Fichtenspan erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure ein. — *N-m-Phenylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4=[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$, wird bei längerem Stehenlassen einer Eisessiglösung berechneter Mengen von *m-Phenylendiamin* und Acetophenonacetessigäther in feinen, bei 185⁰ schmelzenden, weifsen Nadeln erhalten. Diese lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln aufser Wasser. Concentrirte Salzsäure nimmt den Aether nicht auf, wohl aber Schwefelsäure. Er liefert die Laubenheimer'sche Reaction, nicht aber diejenige auf Fichtenspan. — *N-p-Diphenylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure-Aethyläther*, $(C_6H_4)_2[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]_2$, resultirt unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Substanz, wenn das m-Phenylendiamin durch *Benzidin* ersetzt wird. Der Aether erscheint in haarfeinen, gelblichen, bei 178 bis 179⁰ schmelzenden, leicht in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig löslichen Nadeln. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte unzersetzt auf. Concentrirte Salzsäure greift ihn nicht an, weswegen auch die Fichtenspanreaction ausbleibt. Das beim Verseifen dieses Aethers mit alkoholischem Kali sich ergebende *Kaliumsalz* der *Säure* ist eine krystallinische, leicht verharzende Masse, aus welcher die freie Säure nicht rein abgeschieden werden konnte. — *N-m-Benzoësäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $(CO_2H)C_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$, krystallisirt aus einer Lösung berechneter Mengen von *m-Amidobenzoësäure* und Acetophenonacetessigäther in Eisessig bei mehrtägigem Stehen aus. Die Reinigung geschah wie bei dem entsprechenden Derivate aus Amidoëssigsäure. Das Product erscheint aus verdünnter Essigsäure in feinen, gelben, bei 160⁰ schmelzenden, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn löslichen Nadeln. Es giebt die Laubenheimer'sche und die Fichtenspanreaction. Das in Wasser mäfsig leicht lösliche *Ammoniumsalz* des Körpers erscheint aus ersterem in schillernden Blättchen. Seine Lösung

giebt mit vielen Metallsalzen, auch mit denjenigen der Erdalkalien, Niederschläge. — *N-m-Benzoësäure-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4[NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$, wird durch Kochen ihres obigen Aethers mit alkoholischer Kalilauge, Fällen aus wässeriger Lösung mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 210° schmelzenden Nadeln gewonnen, die in höherer Temperatur Kohlensäure abspalten und von den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht aufgenommen werden. Die Laubenheimer'sche Reaction tritt damit ein. — *N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-N=N-C_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2C_2H_5)]$, wird durch zweitägiges Stehenlassen einer Lösung von *Monoamidoazobenzol* und Acetophenonacetessigäther in wenig Eisessig im Vacuum über Kalk in schönen tiefrothen Krystallen vom Schmelzpunkt 123° erhalten, die sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol und Ligroïn lösen. Sie werden nicht durch concentrirte Salzsäure angegriffen und geben nur die Laubenheimer'sche Reaction. — Um die *N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure*, $C_6H_5N=NC_6H_4[-NC_4H(CH_3, C_6H_5, CO_2H)]$, zu gewinnen, kocht man ihren Aether (siehe oben) mit alkoholischem Kali und zersetzt das beim Erkalten sich in schönen, orangegelben, ziemlich schwer in Alkohol und Wasser löslichen Blättern abscheidende *Kaliumsalz* der Säure mit heifsem Eisessig. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich die Säure in grofsen, rothen, bei 195° schmelzenden Krystallen ab, die bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure abgeben, sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn und Eisessig, nicht in Wasser und concentrirter Salzsäure lösen. Der Körper zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction.

G. Ciamician[1]) stellte auf Grundlage der von Ihm mit und neben Anderen ausgeführten Untersuchungen[2]) über *Pyrrol* eingehende Betrachtungen über die Constitution des letzteren an. Nach Ihm ist das Pyrrol thatsächlich[3]) ein secundäres Amin. —

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 46. — [2]) Siehe die vorhergehenden Jahresberichte. — [3]) Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung.

Ob es die von Baeyer[1]) angegebene Formel NH=[-CH=CH-CH=CH-] oder die Formel NH=[-CH-CH=CH-CH-] von R. Schiff[2]) besitzt, läfst sich noch nicht mit Bestimmtheit aussagen.

G. Ciamician und M. Dennstedt[3]) liefsen Aetzkali auf siedendes *Pyrrol* einwirken. Letzteres löst sich in Pyrrol bei einigem Kochen auf. Die erkaltete Masse bildet einen Krystallkuchen, der aus zwei Schichten besteht, wovon die obere dunklere und feiner krystallinische aus *Pyrrolkalium*, die untere aus Aetzkali besteht. Letzterer Schicht kommt nach Ansicht Derselben nur die Function der Bindung des Wassers zu, welches bei der Reaction $C_4H_4NH + KOH = C_4H_4NK + H_2O$ frei wird. Schon Anderson[4]) wufste, dafs Pyrrol sich direct mit Aetzkali zu verbinden vermag. Ciamician und Dennstedt bedienen sich dieses Verhaltens des Pyrrols zur Abscheidung des letzteren aus dem *Thieröle*, indem Sie die jene Base enthaltende, von Nitrilen befreite Fraction (Siedepunkt 125 bis 140°) des letzteren mit einem grofsen Ueberschufs an reinem Aetzkali unter Rückflufs erhitzen, bis die feste Masse völlig geschmolzen ist, sodann erkalten lassen, das flüssig Gebliebene abgiefsen, den gepulverten Rückstand mit absolutem Aether sorgfältig nachwaschen und mit Wasser und Dampf destilliren. Das erhaltene Pyrrol siedet constant bei 130 bis 131°. Das Aetzkali läfst sich bei der Reaction nicht durch Natriumhydrat ersetzen.

G. Ciamician und P. Silber[5]) erhielten durch Erhitzen von *Tetrajodpyrrol* (*Jodol*[6]) in Kalilauge mit Zinkstaub unter stürmischer Reaction *Pyrrol*. *Tetrachlor*- und *Tetrabrompyrrol* geben bei gleicher Behandlung schwere, halogenhaltige Oele. — Da nun Dieselben[7]) vom *Succinimid* aus zum Tetrachlorpyrrol gelangt sind und (nach einem Patente von Kalle in Biebrich) E. Hepp aus *Tetrachlor*- und *Tetrabrompyrrol* durch Erhitzen

---

[1]) Baeyer, vgl. die JB. f. 1870, 873 citirte Abhandlung. — [2]) JB. f. 1877, 440. — [3]) Ber. 1886, 173; Gazz. chim. ital. 16, 336. — [4]) JB. f. 1857, 399. — [5]) Ber. 1886, 3027. — [6]) JB. f. 1882, 485; f. 1885, 795, 1867. — [7]) JB. f. 1884, 1125.

mit der entsprechenden Menge Jodkaliums das Jodol erhalten hat, so ist jetzt die Synthese des Pyrrols vollständig durchgeführt.

F. Canzoneri und V. Oliveri[1]) besprachen die Umwandlung des *Furfurans* in *Pyrrol* und die chemische Natur der Fundamentalgruppe C_4H_4 beider Körper. Sie erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf Furfuran im status nascens und in Gegenwart eines energisch Wasser entziehenden Mittels Pyrrol. *Pyroschleimsäure* (100 g) wurde mit Chlorzinkammoniak (200 g) und Aetzalk (60 g) gemischt und das Gemisch (je 40 g) bei 280° aus Glasretorten destillirt. Es gingen über: Ammoniak, viel *Furfuran*, C_4H_4O (Siedepunkt 32°), *Pyrrol* C_4H_5N (Siedepunkt 135 bis 137°), wenig Methylamin und andere seither nicht identificirte Producte. Da die Reaction bei nicht sehr hoher Temperatur vor sich ging, so halten Dieselben molekulare Umlagerungen für ausgeschlossen und nehmen an[2]), dafs das Pyrrol hier aus dem Furfuran nach der Gleichung $C_4H_4O + NH_3 = C_4H_5N + H_2O$ hervorgegangen sei und dafs die Fundamentalgruppe C_4H_4 beider Körper die gleiche sei, nämlich: $-CH=CH-CH=CH-$. Aus dem *Furfuran* liefsen sich durch Phosphorpentabromid und seither auch durch freies Brom keine wohl charakterisirten Producte gewinnen. — Denselben ist die Synthese des *α-Naphtylamins* aus *Anilin* und *Furfuran*, $O = [-CH=CH-CH=CH-]$, gelungen. Als nämlich ein Gemisch von Chlorzink (40 g), Pyroschleimsäure (20 g), Anilin (30 g) und Aetzkalk (12 g) in geschlossenen Röhren 12 Stunden auf 300° erhitzt wurde, entstand α-Naphtylamin, welches sich hier aus Anilin und Furfuran im status nascens gebildet haben mufste. Dem Furfuran kommt hiernach die Constitution eines *Anhydrids* des noch unbekannten *Glycols*, $(HO)CH=CH-CH=CH(OH)$, zu.

G. Ciamician[3]) erörterte die Umwandlung[4]) des *Pyrrols* in *Pyridin*, resp. die Bildung[5]) von *Monochlor*- und *Monobrom*-

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 486. — [2]) Vgl. die JB. f. 1884, 1149 citirte Abhandlung Derselben. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 140. — [4]) JB. f. 1885, 810. — [5]) JB. f. 1881, 419; f. 1882, 482; f. 1885, 810.

pyridin aus Pyrrolkalium und Chloro- resp. Bromoform. Da das obige Monobrompyridin das β- (m-) Derivat ist[1]), so erfolgt die Reaction von Pyrrolkalium und Bromoform im Sinne der Gleichung $C_4H_4NK + CHBr_3 = C_4H_3BrNCH + KBr + HBr$. Jenem Brompyridin käme dann die Constitution zu:

N=[–CH–CH–CH–CBr–CH–].

Die Abhandlung von G. Ciamician und P. Silber[2]) über die Einwirkung von unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien auf *Pyrrol* ist auch in ein anderes Journal[3]) übergegangen.

G. Ciamician[4]) besprach die Beziehungen zwischen *Pyrrol* und *Indolderivaten*. Diese zeigen sich u. a. darin, dafs, ebenso wie man vom Pyrrol aus zu Pyridinderivaten gelangen kann[5]), aus *Indol* oder dessen Derivaten sich *Chinolinderivate* erhalten lassen. Ciamician und G. Magnanini haben nämlich mit Hülfe von Chloroform oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° aus *Methylketol* (*α-Methylindol*[6]) Chinolinderivate gewonnen. Methylketol und, weniger gut, auch *Indol* geben sämmtliche Farbenreactionen des Pyrrols in analoger Weise, z. B. mit *Isatin*, *Phenanthrenchinon* und besonders schön und leicht mit *Glyoxal*.

Die krystallographischen Untersuchungen des *Carbonylpyrrols* und *Pyrrolcarbamids* durch G. La Valle[7]) sind in ein anderes Journal[8]) übergegangen.

G. Ciamician und P. Silber[9]) berichteten über einige *disubstituirte Pyrrolderivate* und deren Constitution. Es wurden das *Pyrrylendimethyldiketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*[10]) und die *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure* (*Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure*[11]) der Oxydation unterworfen. — Von ersterem Körper lösten Sie 5 g in 500 ccm warmem Wasser, setzten Kaliumhydrat, sowie eine Auflösung von 28 g übermangansaurem Kalium in 730 ccm Wasser

---

[1]) Siehe Weidel und Blau, JB. f. 1885, 813. — [2]) JB. f. 1885, 794. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 39. — [4]) Ber. 1886, 3028. — [5]) JB. f. 1883, 657; siehe auch oben. — [6]) JB. f. 1884, 893. — [7]) JB. f. 1885, 796. — [8]) Zeitschr. Kryst. 12, 195 (Ausz.). — [9]) Ber. 1886, 1956; Gazz. chim. ital. 16, 373. — [10]) JB. f. 1884, 616 (*Pyrrylendimethylketon*); f. 1885, 798. — [11]) JB. f. 1884, 623.

hinzu und kochten nach eingetretener Entfärbung noch einige Zeit. Darauf filtrirten Sie, kochten den Niederschlag mehrmals mit Wasser aus, dampften die Lösungen ein, säuerten mit Schwefelsäure an, zogen zehn- bis zwölfmal hinter einander rasch mit Aether aus und liefsen den erhaltenen Auszug verdunsten. Dabei ergab sich eine neue Säure, die *Carbopyrrylglyoxylsäure* oder *Pyrrolketondicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=[-COOH,-COCOOH]$. Die Reindarstellung der in gelbbraunen Krusten erhaltenen Säure, welche gelbe *Salze* bildete und leicht von Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und heifsem Wasser, fast nicht von Toluol, Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform aufgenommen wurde, wäre mit zu grofsem Substanzverluste verbunden gewesen. Es wurde daher darauf verzichtet und statt der freien Säure ihr Dimethyläther in reinem Zustande dargestellt. Man führt jene zu diesem Zwecke zunächst in das *Silbersalz*, $C_7H_3NO_5Ag_2$, über, indem man die Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt. Der resultirende canariengelbe Niederschlag wird mit Jodmethyl und absolutem Aether am Rückflufskühler erhitzt. Der so entstandene *Dimethyläther*, $C_7H_3NO_5(CH_3)_2$, ergab sich durch Auskochen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus letzterem in langen, bei 144 bis 145° schmelzenden, farblosen Nadeln. Er löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, schwerer in Aether, Essigäther, schwer in Benzol, Toluol und Petroleumäther. Die Carbopyrrylglyoxylsäure liefert bei weiterer Oxydation eine *Pyrroldicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=(COOH)_2$. Zur Gewinnung der letzteren wurde das rohe Kaliumsalz der Carbopyrrylglyoxylsäure mit Aetzkali geschmolzen, bis die anfangs gelbe Schmelze weifs geworden war und eine Probe derselben durch Ansäuern und Ausziehen mit Aether eine Säure ergab, die mit salpetersaurem Silber eine nicht mehr gelbe, sondern weifse Fällung erzeugte. Man löst darauf die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, extrahirt wiederholt mit Aether und krystallisirt dessen grauen Verdunstungsrückstand aus heifsem, mit 2 Vol. Wasser versetztem Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle und Verdunstenlassen über Schwefelsäure um. Die sich derart in sehr guter Aus-

beute ergebenden weifsen Krystallkrusten der Säure lösen sich in Aether, Aceton, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, nicht in Essigäther, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Aus verdünntem Alkohol erscheint der Körper bald in warzenartigen weifsen Krusten, bald in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinten Nadeln. Salzsäure nimmt ihn in der Hitze unter Rothfärbung auf. Bei etwa 260° schwärzt sich die Substanz und zersetzt sich unter partieller Sublimation in Pyrrol und Kohlensäure. Im luftverdünnten Raume erhitzt, spaltet sich die Säure viel glatter und ein gröfserer Theil derselben sublimirt nahezu unzersetzt. Eine Monocarbonsäure entsteht dabei nur in sehr geringer Menge. Die Salze der Dicarbonsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden lösen sich sämmtlich in Wasser. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Ag_2NO_4$, ist ein weifser, käsiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen farblosen Nadeln des *Baryumsalzes* werden von Wasser nur schwer wieder aufgenommen. Auch das Verhalten der wässerigen Lösungen der Säure gegen einige Metallsalzlösungen wurde studirt. Durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl unter Rückflufs resultirt der *Dimethyläther*, $C_6H_3(CH_3)_2NO_4$. Dabei wird zweckmäfsig mit absolutem Aether verdünnt. Zur Reindarstellung des Aethers verdampft man, löst in kochendem Wasser, läfst erkalten und krystallisirt aus heifsem Wasser um. Es scheidet sich alsdann der Körper in langen Nadeln vom Schmelzpunkte 132° aus. Derselbe wird leicht von Aether, Alkohol, Benzol und kochendem Wasser aufgenommen und in langen farblosen Nadeln wieder abgeschieden. Der auf analoge Weise erhaltene *Diäthyläther* bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln. — Zur Oxydation der *Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $(C_4H_2NH)=[-COOH,-COCH_3]$, wurde die Lösung von 4 g der letzteren in 400 ccm Wasser alkalisch gemacht und mit einer Auflösung von 7,6 g übermangansaurem Kalium in 200 ccm Wasser in gleicher Weise behandelt, wie oben beim Dipseudoacetylpyrrol angegeben worden ist. Auch die weitere Verarbeitung geschah wie dort. Es resultirte auch hier die oben beschriebene *Carbopyrrylglyoxylsäure*. Von dem *Dimethyläther*, $C_7H_3(CH_3)_2NO_5$, der

letzteren lösen 100 Thle. Benzol bei 22° 0,63 bis 0,64 Thle. auf. Die Identität der Oxydationsproducte aus Dipseudoacetylpyrrol und Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure beweist, daſs in der Carbopyrrylglyoxylsäure die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure einnimmt, und daſs die zwei Acetyle im Dipseudoacetylpyrrol, sowie die Acetyl- und die Carboxylgruppe in der Pseudacetyl-α-carbopyrrolsäure sich in gleicher Position befinden. Daſs die beiden Carbopyrrylglyoxylsäuren wirklich identisch waren, ergab sich u. a. auch aus der Ueberführung der zuletzt erhaltenen durch Schmelzen mit Aetzkali in die oben beschriebene Pyrroldicarbonsäure und aus der Darstellung des bei 132° schmelzenden Dimethyläthers der letzteren. — Nach Vorstehendem geben Dieselben den nachstehenden Verbindungen die folgenden Constitutionsformeln: *α-Carbopyrrolsäure* [1]), $C_4H_3(COOH)_{[\alpha]}NH$, *Pseudoacetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon* [2]), $C_4H_3(COCH_3)_{[\alpha]}NH$, *Carbopyrrylglyoxylsäure* (*Pyrrolketondicarbonsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCOOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrroldicarbonsäure*, $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COOH)_{[\alpha_1]}NH$, *Pyrrylmethylketoncarbonsäure* (*Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*), $C_4H_2(COOH)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$, und *Pyrrylendimethylketon* (*Dipseudoacetylpyrrol*), $C_4H_2(COCH_3)_{[\alpha]}(COCH_3)_{[\alpha_1]}NH$. Ob die Stellungen α und α_1 unter einander gleichwerthig seien, blieb noch festzustellen. Es gelang nun, die Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung in das Pyrrylmethylketon überzuführen. In jener Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der α-Carbopyrrolsäure, weil der Methyläther der ersteren durch Acetylirung aus dem Methyläther der letzteren hervorgeht [3]). Aller Wahrscheinlichkeit nach hat auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon die gleiche Stellung wie das Carboxyl in der α-Carbopyrrolsäure, weil letztere beim Schmelzen des ersteren in guter Ausbeute entsteht. Die Stellungen α und α_1 im Pyrrol sind somit thatsächlich identisch. Die erwähnte Ueberführung der Pyrrylmethylketon-α-carbonsäure in Pyrrylmethylketon gelingt durch Destillation des Calciumsalzes der ersteren

---

[1]) JB. f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1883, 653; f. 1884, 614, 624. — [3]) JB. f. 1884, 622.

mit Aetzkalk, besser aber durch Destillation des Kaliumsalzes mit 1 Thl. kohlensaurem Kalium. Nach Vorstehendem enthalten die hier besprochenen Diderivate des Pyrrols die substituirenden Radicale in symmetrischer Lage zum Stickstoff und zwar wahrscheinlich in benachbarter Stellung zu diesem.

A. Baeyer [1]) erhielt ein schön krystallisirendes Condensationsproduct von *Pyrrol* und *Aceton* in folgender Weise. Er löste Pyrrol in 10 Thln. reinem, aus der Disulfitverbindung abgeschiedenem Aceton und fügte einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich roth, wurde heifs und gerieth rasch ins Kochen. Als nun sofort rasch abgekühlt und unter Luftabschlufs einige Zeit stehen gelassen wurde, schieden sich reichlich schön ausgebildete, farblose Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol und dem Trocknen bei 100° der Formel $C_{14}H_{16}N_2$ entsprachen. Sie können nach der Gleichung $2 C_3H_6O + 2 C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2 H_2O + 2 H$ entstanden sein. Die Verbindung schmilzt bei 291°, löst sich nicht in Wasser und Kalilauge, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton. Kalte Salzsäure nimmt sie nicht auf; die kochende Säure färbt sie roth. Die Auflösung in Salpetersäure ist blutroth gefärbt. Die Destillation mit Aetzkali ergiebt eine ölige, nach Nicotin riechende *Base*.

G. Ciamician und P. Magnaghi [2]) berichteten über die Condensationsproducte von *Pyrrol* mit *Alloxan*. Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit einigen Tropfen Pyrrol löst sich letzteres und nach einiger Zeit, namentlich beim Erwärmen, wird die Flüssigkeit grün, dann dunkelblauviolett und scheidet seideglänzende Blättchen ab, die das Ganze in einen Brei verwandeln. Die Bildung des Farbstoffes erfolgt fast nicht, wenn die Alloxanlösung sehr verdünnt ist. Zur Darstellung der krystallisirenden Substanz versetzt man eine Lösung von 11 g Alloxan in etwa 300 ccm lauwarmen Wassers mit 5 g Pyrrol und läfst erkalten. Die resultirende perlgraue Ausscheidung ist in Aether, Benzol, Petroleumäther und kaltem Wasser fast nicht, in

---

[1]) Ber. 1886, 2184. — [2]) Ber. 1886, 106; Gazz. chim. ital. 16, 198.

kochendem Wasser nur unter starker Blaufärbung löslich. Siedender Alkohol nimmt sie ziemlich schwer auf und scheidet sie bei freiwilligem Verdunsten in kleinen, fast farblosen, krystallinischen Körnern wieder ab. Beim Erhitzen auf Platinblech zersetzt sich der Körper ohne vorhergehendes Schmelzen. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_7N_3O_4$, welche der Summe von je 1 Mol. Pyrrol und Alloxan entspricht. Die Substanz löst sich in starker Kalilauge unter Ammoniakentbindung, welche beim Kochen stark zunimmt. Die nunmehr gelbbraune Flüssigkeit giebt nach dem Ansäuern an Aether eine sauer reagirende, krystallinische, sehr leicht zersetzliche und dabei rothbraune, amorphe Körper liefernde Substanz ab.

G. Ciamician und P. Silber [1]) haben die von Ciamician und Magnaghi [2]) dargestellte Verbindung $C_8H_7N_3O_4$ von *Alloxan* mit *Pyrrol* näher untersucht. Die früher [2]) erwähnte Farbstoffbildung bei der Herstellung dieses Körpers unterbleibt fast ganz, wenn das Alloxan völlig frei von Säuren ist. Spuren der letzteren, namentlich aber von Mineralsäuren, geben zur Entstehung des Farbstoffes Anlafs, infolge des Eintretens einer secundären Reaction. Dieses Nebenproduct ist sehr schwer zu entfernen. Man kann auch bei Anwendung von gewöhnlichem Alloxan die Farbstoffbildung dadurch umgehen, dafs man der Flüssigkeit eine geringe Menge Soda zusetzt. Man löst die, 5 g Pyrrol im Verhältnifs der Molekulargewichte entsprechende Menge Alloxan in 100 ccm warmen Wassers, fügt einige Tropfen einer verdünnten Sodalösung und 5 g Pyrrol hinzu. Letzteres löst sich leicht auf und beim Erkalten fällt die erwähnte Verbindung (*Pyrrolalloxan*) in weifsen Blättchen aus. Diese werden ziemlich leicht von heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol aufgenommen und erscheinen daraus wieder in farblosen Blättchen beziehungsweise kleinen Nadeln. Bei längerem Erhitzen des Körpers (1 g) mit Wasser (50 ccm) am Rückflufskühler wird die anfangs farblose Lösung zunächst violett und später schmutzigviolett bis beinahe schwarz, indem sich ein amorpher Körper abscheidet und Pyrrol frei wird.

---

[1]) Ber. 1886, 1708; Gazz. chim. ital. 16, 357. — [2]) Dieser JB. vorige Abhandlung.

Gegenwart von Säuren beschleunigt diese Zersetzung erheblich. Das Pyrrollalloxan liefert in wässerig-ammoniakalischer Lösung mit der berechneten Menge salpetersauren Silbers sofort einen weifsen Niederschlag der *Silberverbindung* $C_8H_5N_3O_4Ag_2$. Diese färbt sich am Lichte rasch gelbbraun und zersetzt sich beim Erhitzen unter leichter Verpuffung. — Das *N-Monomethylpyrrol*, $C_4H_4NCH_3$, verbindet sich gleichfalls leicht mit Alloxan. Zur Bereitung des *N-Monomethylpyrrolalloxans*, $C_8H_6N_3O_4(CH_3)$, trägt man 5 g Methylpyrrol in eine warme wässerige Lösung von reinstem Alloxan (äquimolekulare Menge) ein, wobei sich ersteres auflöst. Beim Abkühlen fällt die Molekülverbindung in weifsen Blättchen aus. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem oder heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sich das Methylpyrrolalloxan theilweise ebenso wie das Pyrrolalloxan. Die Lösung wird zuerst grün, dann gelbbraun. — Dieselben untersuchten ferner eingehender (siehe Ciamician und Magnaghi, S. 727) die Einwirkung von Kalilauge auf das Pyrrolalloxan, und zwar liefsen Sie die Reaction nur in der Kälte vor sich gehen. 50 proc. Kalilauge (50 ccm) wurde mit Pyrrolalloxan (10 g) versetzt, die unter Ammoniakentwickelung gelb gewordene Flüssigkeit mit 200 bis 300 ccm Wasser verdünnt und unter Abkühlung mit Essigsäure deutlich angesäuert. Es entwickelte sich unter Rothbraunfärbung der Flüssigkeit Kohlensäure und nach einiger Zeit schieden sich Blättchen ab, die man nach dem Waschen mit Wasser im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Aus der Mutterlauge ergab sich durch Ausziehen mit Aether noch eine weitere Menge desselben Körpers, welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wie oben behandelt wurde. Zur Reinigung löst man das Product in absolutem Essigäther, behandelt in gelinder Wärme mit Thierkohle und versetzt mit Petroleumäther. Die hierdurch ausgefällte weifse, voluminöse Substanz bildete nach dem Absaugen und wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Essigäther weifse Blättchen von der Zusammensetzung $C_7H_6N_2O_3$. Die Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol, in Wasser und Essigäther, schwerer in Aether, kaum in

Benzol und Petroleumäther. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Gelb- und Rothfärbung. Wird jetzt abgekühlt, so fällt eine amorphe, scharlachrothe Masse aus, die später braun wird. Die obige weifse Verbindung $C_7H_6N_2O_3$ schmilzt nicht in der Hitze, sondern verkohlt. Sie besitzt deutlich saure Reaction, löst sich leicht in den Lösungen der freien und kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die *Silberverbindung* $C_7H_5AgN_2O_3$ wird durch Versetzen einer wässerig-ammoniakalischen Auflösung jenes Körpers mit der berechneten Menge Silbernitrat als weifse Fällung erhalten, welche nach dem Trocknen bei 100° obiger Formel entspricht. Ueberschüssiges Jodmethyl führt dieselbe, langsam schon in der Kälte, rasch und unter partieller Zersetzung bei 100° in die *Methylverbindung* $C_7H_5(CH_3)N_2O_3$ über. Zur Isolirung der letzteren zieht man die schwarze Reactionsmasse mit heifsem Essigäther aus, behandelt die rothbraune Lösung mit Thierkohle, fällt das Filtrat mit Petroleumäther und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus heifsem Essigäther um, wobei sich die Methylverbindung in weifsen Blättchen ergiebt. Dieselbe wird von Wasser, Alkohol und warmem Essigäther, nicht von Aether und Ligroïn aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt neutral und bleibt auch bei längerem Kochen ungefärbt. Freie und kohlensaure Alkalien lassen sie ungelöst. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung. Auf Platinblech erhitzt, sublimirt sie theilweise und schmilzt unter partieller Zersetzung. Bei etwa 160 bis 170° zersetzt sie sich unter Schmelzen. Ciamician und Silber halten für das Pyrrolalloxan die Constitutionsformel $HNC_4H_3-CO-CO-CO-NH-CO-NH_2$ für die wahrscheinlichste. Dafs der Körper eine einfache Additionsverbindung von Alloxan und Pyrrol sei, ist deshalb ausgeschlossen, weil er mit Kalihydrat kein Pyrrol regenerirt. Das durch die zuletzt erwähnte Behandlung entstehende Product $C_7H_6N_2O_3$ könnte die Formel $HNC_4H_3-CO-CO-CONH_2$ haben. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dafs das Derivat beim Schmelzen mit Kalihydrat Carbopyrrolsäure, allerdings nur in geringer Menge, giebt. Nicht günstigere Resultate wurden mit Baryumhydrat, durch längeres

Kochen mit Kalilauge oder durch Oxydation, erzielt. Wenn man die noch unbekannte Verbindung CHO–CO–COOH als *Mesoxylsäure* bezeichnet, so würden sich die oben beschriebenen Körper $C_8H_7N_3O_4$ und $C_7H_6N_2O_3$ als *Pyrrylmesoxylharnstoff* resp. *Pyrrylmesoxylamid* auffassen lassen.

O. Fischer und E. Hepp[1]) haben *Pyrrol*, *Aethylpyrrol*, *Phenylpyrrol*, *αα-Dimethylpyrrol* und *α-Pyrrolcarbonsäure* mit *Diazoverbindungen* der Benzol- und Naphtalinreihe combinirt. Unter allen Versuchsbedingungen ergaben sich dabei nur Azoverbindungen, keine Diazoamidokörper. — Die Reaction des Pyrrols mit Diazoderivaten verläuft verschieden, je nachdem man die Körper in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung zusammenbringt. In saurer, zweckmäfsig essigsaurer Flüssigkeit entsteht ein *normaler Azofarbstoff*, in neutraler oder alkalischer ein Disazokörper oder ein Gemenge eines solchen mit einer Azoverbindung. *Pyrrolazobenzol*, $C_4NH_4N{=}NC_6H_5$, ergiebt sich in folgender Weise: Pyrrol (10 g) wird in Alkohol (500 g) gelöst, eine Lösung von essigsaurem Natrium (25 g) in wenig Wasser und allmählich eine mäfsig concentrirte Auflösung der berechneten Menge Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Dabei mufs sehr sorgfältig mit Eis gekühlt werden. Die gelbe Flüssigkeit läfst auf Zusatz von Eiswasser gelbe Nadeln ausfallen, die wiederholt aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die derart resultirenden, hellcitronengelben Nadeln schmelzen bei 62°. Bei mangelhafter Abkühlung tritt ein grünes Harz auf. Pyrrolazobenzol löst sich schwer in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn. Aus letzterem erscheint es in compacten, gut ausgebildeten Krystallen mit bläulichem Reflex. Der Körper hat basische Eigenschaften. Er wird von verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe sehr leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. Das *Chloroplatinat* stellt kleine, mennigrothe, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln vor. Beim Kochen der Lösungen erfolgt Zersetzung unter Braunfärbung. Reductionsmittel spalten das Pyrrolazobenzol sehr leicht. Beim Behandeln des letzteren mit Zinkstaub

---

[1]) Ber. 1886, 2251.

in alkalischer Lösung entsteht Anilin. Kleine Mengen des Azokörpers lassen sich unzersetzt destilliren. — In Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien liefert Pyrrol (1 Mol.) mit Diazobenzolchlorid (1 Mol.) vorwiegend *Pyrroldisazodibenzol*, $C_4NH_3(-N{=}NC_6H_5)_2$, neben wenig Pyrrolazobenzol. Ersteres wird glatt bei Anwendung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung auf 1 Mol. Pyrrol erhalten, ferner durch Zusammenbringen des Pyrrolazobenzols in alkalischer alkoholischer Lösung mit Diazobenzolchlorid in der Kälte. Zur Darstellung des Pyrroldisazodibenzols mischt man zweckmäfsig Pyrrol mit 20 bis 30 Thln. verdünnter Natronlauge, setzt etwas Alkohol hinzu und trägt unter sorgfältigem Kühlen nach und nach 2 Mol. Diazobenzolchlorid ein. Der sich allmählich abscheidende Körper bildet prächtige, bronceglänzende, rothbraune Blättchen, nachdem er durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt worden ist. Derselbe löst sich ziemlich schwer in Alkohol, kaum in Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Benzol. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist schön blau gefärbt. Durch diese Reaction unterscheiden sich die einfachen *Disazopyrrolderivate* scharf von den in starker Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen. Wasser scheidet aus den blauen Lösungen ziegelrothe Flocken ab. Kalte, verdünnte Salzsäure nimmt das Pyrroldisazodibenzol mit rothgelber Farbe auf. Die concentrirte Säure verwandelt es in harzige, grünschwarze Massen. Die Alkohollösungen der Disazoverbindung geben auf Zusatz starker Salzsäure schöne, tiefrothviolette Flüssigkeiten, mit etwas Alkalilauge eine schöne fuchsinrothe Färbung. Das Pyrroldisazodibenzol schmilzt bei 131° und läfst sich bei höherer Temperatur theilweise unzersetzt sublimiren. — Durch Kochen des Pyrroldisazodibenzols in alkoholischer Lösung mit Natron (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl, bis die Flüssigkeit braungelb wird und Zusatz von Natronlauge keine rothe Färbung mehr hervorruft, entsteht *Methylpyrroldisazodibenzol*, $C_4N(CH_3)H_2(-N{=}NC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in feurigrothen, schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. — *Pyrrolazo-p-toluol*, $C_4NH_4-N{=}N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$, erhält man, unter

Anwendung von p-Diazotoluolchlorid statt des Diazobenzolchlorids, in derselben Weise wie das Pyrrolazobenzol. Es ähnelt dem letzteren sehr in seinem Verhalten und bildet hellgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 82°, die oft feder- oder büschelförmig angeordnet sind. — *Pyrroldisazodi-p-toluol*, $C_4NH_3=[-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$, wird ganz analog dem Pyrroldisazodibenzol gewonnen. Es krystallisirt in schönen, rothen Prismen mit stahlblauem Reflex, löst sich sehr schwer selbst in kochendem Alkohol, schmilzt bei 179° und wird von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe aufgenommen. Bei Zusatz von starker Schwefelsäure zu der alkoholischen Auflösung des Körpers entsteht eine rothviolette Färbung. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol*, $C_4N(C_2H_5)H_2=[-N=N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}]_2$, wird erhalten durch Lösen der vorigen Verbindung in sehr viel heifsem Alkohol, Zusatz von 1 Mol. Aetznatron und Kochen mit einem Ueberschufs von Jodmethyl, bis die anfangs rothe Farbe in Hellbraun übergegangen ist. Schon hierbei scheidet sich der neue Körper in schönen, dem Amidoazobenzol in der Farbe völlig gleichenden Nadeln aus. Diese lösen sich schwer in Alkohol und die feurigrothgelbe Lösung wird durch Natronlauge nicht verändert. Hierdurch unterscheidet sich dieser Körper scharf vom vorigen. Das äthylirte Product schmilzt bei 180°. Es ist identisch mit einem von H. Koch (siehe weiter unten) aus Aethylpyrrol und p-Diazotoluolchlorid erhaltenen Körper. — *Pyrrolazo-α-naphtalin*, $C_4NH_4-N=N_{[\alpha]}C_{10}H_7$, bildet schöne, rothgelbe Blättchen mit schwach violettem Oberflächenglanz, die leicht in Alkohol löslich sind, bei 103° schmelzen und in ihren allgemeinen Charakteren den entsprechenden Verbindungen aus Diazobenzol und Diazotoluol sehr ähneln. — *Pyrroldisazodi-α-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=N_{[\alpha]}C_{10}H_7]_2$, stellt schöne, cantharidenglänzende, in Alkohol mit tiefdunkelgelbrother Farbe lösliche Nädelchen vor. Diese Lösung wird in der Kälte durch starke Salzsäure malvenähnlich gefärbt. Die Auflösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist blau und giebt auf Zusatz von Wasser eine Fällung dunkelvioletter Flocken. — *Pyrrolazo-β-naphtalin*, $C_4NH_4-N=N_{[\beta]}C_{10}H_7$, fällt beim Eintragen einer stark salzsauren Lösung von Diazo-β-naphtalinchlorid

in eine Auflösung von Pyrrol in etwa 50 Thln. Alkohol, bei Anwesenheit von essigsaurem Natrium, in dunkelgrüngelben Blättchen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet die Verbindung sehr schöne, goldbroncefarbige Blättchen vom Schmelzpunkte 101°. — *Pyrroldisazodi-β-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=N[\beta]C_{10}H_7]_2$, zeigt kupferbroncefarbige, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 228°, die sich in starker Schwefelsäure mit blauer, sehr rasch in ein schmutziges Dunkelbraun umschlagender Farbe lösen. Die Auflösung in Alkohol wird durch starke Salzsäure rothviolett gefärbt; der letztere nimmt den Körper ziemlich schwer auf. — *Pyrroldisazobenzol-β-naphtalin*, $C_4NH_3=[-N=NC_6H_5,-N=N[\beta]C_{10}H_7]$, entsteht, wenn man Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung mit Soda und Diazo-β-naphtalin zusammenbringt. Es scheidet sich derart in kleinen, bei 151° schmelzenden, schwer in Alkohol löslichen, ziegelrothen Blättchen mit bläulichem Reflex ab. Das in gleicher Weise aus Pyrrolazo-β-naphtalin und Diazobenzolchlorid entstehende *Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol* ist mit der vorigen Substanz identisch. Diese Thatsache spricht für eine symmetrische Stellung der Azogruppen zum Pyrrolstickstoff. — Um *Phenylpyrrolazobenzol*, $C_4N(C_6H_5)H_3-N=NC_6H_5$, darstellen zu können, wurde aus Pyrrolkalium und Brombenzol das *Phenylpyrrol* bereitet und dieses mit Diazobenzolchlorid so behandelt, wie oben für das Pyrrol und Aethylpyrrol angegeben worden ist. — Das *Phenylpyrrolazobenzol*, $C_4N(C_6H_5)H_3-N=NC_6H_5$, bildet schöne, bläulich schimmernde, braune Prismen oder lange, dünne, rothgelbe Nadeln mit schwachem bläulichem Reflex. Der Schmelzpunkt ist 117°. Alkohol nimmt es ziemlich leicht, concentrirte Schwefelsäure mit rothvioletter, alkoholische Salzsäure mit blutrother Farbe auf. Zinkstaub reducirt die Lösung der Verbindung in Ammoniak oder Natronlauge rasch, unter Bildung von Anilin und einer, farblose Blättchen bildenden Substanz. Letztere färbt sich äufserst rasch bläulichroth, dann dunkelschwarz. Wahrscheinlich ist sie *Amidophenylpyrrol*. — Aus Diazo-p-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung erhielt H. Koch das *Pyrrolazo-p-dimethylamidobenzol*. Es wurde p-Dimethylphenylen-

diamin (1 Thl.) in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt und das Ganze in eine, mit Eis gut gekühlte Lösung von überschüssigem Pyrrol (1 Thl.) in sehr verdünnter Natronlauge, bei Gegenwart von etwas Alkohol, nach und nach eingetragen. Dabei schied sich ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen in Alkohol gelöst wurde. Aus der mit Thierkohle gekochten grünen, noch heifsen Lösung fällte 1 Vol. heifses Wasser den neuen Körper in grün schillernden, schönen Blättchen vom Schmelzpunkt 159° aus. Die *Salze* dieser Base sind grün gefärbt. Letztere bildet anscheinend zwei Reihen von Salzen. Stark verdünnte Salzsäure löst sie mit schön grasgrüner, concentrirte Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Der in der salzsauren Lösung durch Platinchlorid hervorgerufene dunkelgrüne Niederschlag scheint amorph zu sein. — H. Koch stellte auch die *Azofarbstoffe* aus *Aethylpyrrol* dar, welche meistens schön krystallisiren. Das *Aethylpyrrolazo-p-toluol*, $C_4N(C_2H_5)H_3-N{=}N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[4]}$, wurde durch Eintragen von Diazo-p-toluolchlorid in eine alkoholische Lösung von Aethylpyrrol (1 Thl. in 60 Thln. Alkohol) bei Gegenwart von überschüssigem essigsaurem Natrium und unter Kühlen mit Eisstücken bereitet. Als Er nach einiger Zeit Eiswasser hinzufügte, entstand ein gelbrother Niederschlag, der aus Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser in dicken rothen Prismen auskrystallisirte. Diese schmolzen bei 62°. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit gelber, verdünnte Salzsäure mit rothgelber Farbe. Das in kaltem Wasser schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet kleine, ziegelrothe Nadeln. — *Aethylpyrroldisazodi-p-toluol* ergiebt sich glatt bei der Reaction von 1 Mol. Diazo-p-toluolchlorid, in alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat, auf Aethylpyrrolazo-p-toluol. Es ist identisch mit dem S. 733 beschriebenen Aethylpyrroldisazodi-p-toluol. — Das genau analog dem Aethylpyrrolazo-p-toluol zu erhaltende *Aethylpyrrolazo-β-naphtalin*, $C_4N(C_2H_5)H_3-N{=}N_{[\beta]}C_{10}H_7$, krystallisirt in dicken rothen Tafeln vom Schmelzpunkt 74°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelrothgelber Farbe, verdünnte Salzsäure ziemlich schwer auf. Das ebenfalls schwer lösliche *Chloroplatinat* bildet

kleine, bordeauxrothe Nadeln. — Als Diazobenzolchlorid oder Diazo-p-toluolchlorid in eine eiskalte alkalische Lösung von *α-Carbopyrrolsäure*[1]) eingetragen wurde, entstanden sofort rothe Farbstoffe, die sich aber als Pyrroldisazodibenzol und Pyrroldisazodi-p-toluol erwiesen. Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den *Methyläther* der α-Carbopyrrolsäure scheint nur eine Azo-, nicht eine Disazoverbindung erzeugt zu werden. — Schliefslich wurde noch das Verhalten des Diazobenzolchlorids gegen *α-α-Dimethylpyrrol*[2]) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natrium untersucht. Es resultirte eine stark basische Substanz, die sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure unverändert auflöste, durch Ammoniak in citronengelben Flocken wieder ausgefällt wurde. Der Körper löste sich leicht in Aether und Alkohol, mit gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Das sehr charakteristische *salzsaure Salz* krystallisirte aus warmer verdünnter Salzsäure in schönen, rothgelben Prismen. Das goldgelbe *Chloroplatinat* war schwer in kaltem Wasser löslich. Die Base krystallisirte aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Sie scheint eine Azoverbindung zu sein. — Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol-β-naphtalins mit dem Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol läfst sich schliefsen, dafs die Azogruppen in das Pyrrolmolekül in symmetrischer Stellung zum Stickstoff eintreten. Obige Disazokörper wären demnach entweder αα- oder ββ-Derivate des Pyrrols. Dafs die α-Carbopyrrolsäure mit Diazosalzen unter Zerstörung der Carboxylgruppe dieselben Producte liefert wie Pyrrol selbst, spricht für die αα-Stellung. Andererseits zeigt das Verhalten des αα-Dimethylpyrrols, dafs, falls die α-Positionen beide besetzt sind, die Diazoverbindungen auch in die β-Stellungen eingreifen können.

G. Ciamician und P. Silber[3]) liefsen Essigsäureanhydrid auf die *Homopyrrole* (*Methylpyrrole*[4]) einwirken, und zwar direct auf das Gemisch von α- und β-Homopyrrol, wie es sich nach der Methode von Ciamician und Dennstedt[5]) aus dem Thieröle

---

[1]) JB. f. 1884, 620. — [2]) JB. f. 1885, 809. — [3]) Ber. 1886, 1408; Gazz. chim. ital. 16, 352. — [4]) JB. f. 1881, 423. — [5]) Dieser JB. S. 721.

mit Hülfe von Aetzkali gewinnen läfst. Zur Isolirung der Methylpyrrole wurde Thieröl zunächst von den Pyridinbasen und den Nitrilen der Fettsäuren befreit, sodann fractionirt, und der über 140° siedende Antheil wiederholt mit wenig Kali gekocht, welches zunächst das Pyrrol bindet. Man giefst schliefslich das unangegriffene Oel von dem dunkel gefärbten, geschmolzenen Bodensatze der letzten Operationen ab, wäscht diesen mehrmals mit absolutem Aether und zersetzt ihn mit Wasser. Das resultirende ölige Gemisch der höheren Pyrrole wurde mit Wasserdampf destillirt, dann rectificirt und der zwischen 140 und 153° übergehende Theil direct acetylirt. In dem vorliegenden *Thieröle* war der Gehalt an Homopyrrolen sehr gering. Der letztere scheint je nach der Herkunft des Rohmaterials stark verschieden sein zu können. Das Gemisch der Homopyrrole (25 g) wurde mit Essigsäureanhydrid (150 g) und frisch geschmolzenem Natriumacetat (30 g) am Rückflufskühler sechs bis acht Stunden lang zum Sieden erhitzt, die dunkle Reactionsmasse unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein schwach nach Benzaldehyd riechendes Oel über, welches weiter unten näher besprochen werden wird. Den theilweise verharzten Destillationsrückstand neutralisirt man mit kohlensaurem Natrium, zieht wiederholt mit Aether aus, destillirt dessen öligen, braunen Verdunstungsrückstand um und kühlt das Product durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz ab. Die theilweise erstarrte Masse wurde abgesaugt, das ablaufende Oel noch mehrmals in gleicher Weise abgekühlt u. s. w. Die festen krystallinischen Ausscheidungen ergaben beim wiederholten Umkrystallisiren aus heifsem Wasser kleine, weifse, bei 85 bis 86° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_4H_3N(CH_3, COCH_3)$. Da heifse Kalilauge den Körper nicht zersetzt und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Silberverbindung resultirt, so ist die Verbindung nicht Acetylmethylpyrrol, sondern ein Homologes des Pyrrylmethylketons und demnach als *Methylpyrrylmethylketon* oder *Pseudoacetylmethylpyrrol* (*Pseudoacetylhomopyrrol*), $HN(CH_3)C_4H_2-CO-CH_3$, zu bezeichnen. Die Substanz siedet unzersetzt bei

240°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform, schwerer in heifsem Wasser. Die *Silber*verbindung, $C_4H_2(CH_3, COCH_3)NAg$, fällt aus der wässerigen Lösung des Körpers auf Zusatz von salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak als weifser Niederschlag aus. Das oben erwähnte, mit Wasserdampf übergegangene Oel mit an Benzaldehyd erinnerndem Geruche wurde zur weiteren Reinigung noch mehrmals mit Dampf umdestillirt, schliefslich mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand wiederholt fractionirt destillirt. Es resultirten derart zwei Fractionen von den resp. Siedepunkten 196 bis 197° und 202 bis 203° und von gleicher Zusammensetzung, nämlich C_7H_9NO. Es sind *Acetylmethylpyrrole*, welche die Acetylgruppe an den Stickstoff gebunden enthalten. Sie sind fast unlöslich in Wasser, geben mit ammoniakalischer Silberlösung keine *Silberverbindungen* und werden durch Alkalien leicht verseift. — *Pyrrylendimethyldiketon* ergab bei der Oxydation [1]) mit übermangansaurem Kalium eine *Carbopyrrylglyoxylsäure*, $(C_4H_2NH)=[-COCOOH, -COOH]$, deren *Methyläther* bei 144 bis 145° schmolz. Diese Säure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat eine *Pyrroldicarbonsäure*, $(C_4H_2NH)=[(-COOH)_2]$, deren *Methyläther* bei 132° schmilzt.

M. Dennstedt und Zimmermann [2]) untersuchten die Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid* auf die *C-Monomethylpyrrole* (*α*- und *β-Homopyrrol* [3]), $C_4H_3(CH_3)NH$. — Als 5 g des bei 142 bis 143° siedenden C-Methylpyrrols (*β*-Homopyrrols) in 3 Vol. Eisessig gelöst und mit etwa 10 g Phtalsäureanhydrid fünf Stunden in geschlossenem Rohre auf ungefähr 200° erhitzt wurden, resultirte eine halbfeste schwarze Masse. Man spült diese mit heifsem Alkohol in eine Schale, verdampft vollständig zur Trockne und krystallisirt wiederholt aus siedendem Alkohol um. Dabei resultirt die entstandene Verbindung zunächst in rothgelben, zuletzt in braunen Nadeln, welche bei wiederholtem Sublimiren schön citrongelbe, gefiederte Nadeln liefern. Letztere — von der

---

[1]) Vgl. Dieselben, JB. f. 1885, 1638; diesen JB. S. 723. — [2]) Ber. 1886, 2200. — [3]) JB. f. 1881, 423.

Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ — erweichen bei 205° und sind bei 215° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Aether. Er zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Aus seiner Lösung in warmer verdünnter Kalilauge läfst sich nach dem Ansäuern die freie *Säure* $C_{13}H_{11}NO_3$ durch Aether ausziehen. Diese hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunes Oel, welches beim Stehen rasch krystallinisch erstarrt. Man kann die Säure aus heifsem Wasser oder besser durch wiederholtes Lösen in warmem Aether, Schütteln mit Thierkohle und Verdunstenlassen umkrystallisiren. Die so in farblosem Zustande erhaltene Substanz beginnt bei 150° sich zu bräunen und schmilzt bei 159° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Sie geht leicht in ihr Anhydrid über, und zwar durch Erhitzen (unter starker Zersetzung) oder durch Kochen in wässeriger Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak. Ihr *Silbersalz*, $C_{13}H_{10}NO_3Ag$, fällt aus einer Lösung der Säure in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Silbernitratlösung und etwas Ammoniak als weifses, krystallinisches Pulver nieder, welches sich in überschüssigem Ammoniak löst. — Als das C-Methylpyrrol vom Siedepunkte 147 bis 148° (*α-Homopyrrol*) in gleicher Weise mit Phtalsäureanhydrid behandelt und das Product wie oben weiter behandelt wurde, resultirten den dort beschriebenen ähnliche, gelbe Nadeln, welche bei 151° weich wurden und bei 157° zu einer dunklen Flüssigkeit schmolzen. Die Ausbeute war sehr schlecht. Auch dieser Körper — von der Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$ — zeigt das Verhalten eines *Säureanhydrids*. Verdünnte Kalilauge nimmt ihn in der Wärme auf. Nach dem Ansäuern läfst sich aldann die *Säure* $C_{13}H_{11}NO_3$ durch Aether extrahiren. Sie hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren als braunrothes Oel, welches bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer röthlichen, körnig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird diese mit kaltem Alkohol gewaschen, so resultirt unter erheblichem Substanzverluste die Säure in farblosen, bei 170 bis 172° zu einer dunkelrothen bis schwarzen Flüssigkeit schmelzenden Krystallen. Das *Silbersalz* wird aus einer Lösung

der Säure in Ammoniakflüssigkeit durch salpetersaures Silber als weifses Krystallpulver abgeschieden.

M. Dennstedt und J. Zimmermann[1]) haben die Einwirkung des *Paraldehyds* auf *Pyrrol* studirt. Gleiche Theile beider Flüssigkeiten reagiren, in Gegenwart von gekörntem Chlorzink, rasch unter Braunfärbung und Selbsterhitzung der Masse bis zum Sieden auf einander. Nachdem die freiwillige Einwirkung schwächer geworden war, wurde noch einige Zeit gekocht, sodann Wasser zugesetzt und im Dampfstrome destillirt, wobei nur Wasser und Paraldehyd übergingen und eine beträchtliche Menge eines braunen Harzes hinterblieb. Bei der abermaligen Destillation des letzteren mit Aetzkali und Dampf schmolz das Harz, ohne eine alkalisch reagirende oder eine sonstige neue Substanz (*Picolin*) übergehen zu lassen. Bei der directen Destillation des getrockneten Harzes bis zur Verkohlung der ganzen Masse stieg das Thermometer bis zu 200° und es ergab sich ein Product, welches stark nach Pyrrol roch und etwa zur Hälfte aus solchem bestand. Bei der fractionirten Destillation ging nach dem Pyrrol eine gröfsere Portion bei 160 bis 170°, ein Rest später bis gegen 190° über. Der Theil vom Siedepunkte 160 bis 170° hatte pyrrolähnlichen Geruch. Es hatte sich wahrscheinlich ein *höheres Pyrrol* gebildet. Letzteres sowie auch Pyrrol selbst scheint mit dem Chlorzink eine nicht durch siedendes Wasser und Alkali, wohl aber durch Destillation zerlegbare Doppelverbindung eingegangen zu sein. In der That bildete sich beim Kochen einer Mischung aus 10 g Pyrrol und 60 g Toluol mit einigen Grammen gekörntem Chlorzink nach kurzer Zeit ein Harz, welches nach Entfernung des Toluols bei der Destillation einen Theil des angewandten Pyrrols zurücklieferte. Dieses Verhalten des Pyrrols läfst sich indessen zu seiner Abscheidung aus dem Thieröl nicht wohl verwerthen. — Bei einem zweiten Versuche wurden 50 g Pyrrol, 50 g Paraldehyd und 12 g gekörntes Chlorzink zusammengebracht. Nach Beendigung der freiwilligen Reaction erhitzten Sie noch einige Zeit zum Kochen und unter-

---

[1]) Ber. 1886, 2189.

warfen dann das Product direct der fractionirten Destillation. Nachdem Wasser, Paraldehyd und Pyrrol fortgegangen waren, wurden die höher siedenden Antheile getrennt aufgefangen und noch mehrmals rectificirt. Sie lieferten schliefslich nur Pyrrol, eine gröfsere von 160 bis 170° siedende und eine kleinere von 175 bis 185° siedende Fraction. Diese höher siedenden Antheile erwiesen sich als wahre Pyrrole und lieferten sowohl beim Kochen mit Kalium als mit Aetzkali Kaliumverbindungen. Sie unterschieden sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Salzsäure wesentlich von einander. Die höher siedende löste sich in der Säure beim Erwärmen mit brauner Farbe und wurde durch Alkali anscheinend unverändert wieder ausgefällt. Das von 160 bis 170° übergehende Product wurde in Toluol gelöst und einige Stunden mit überschüssigem Alkali gekocht, wobei sich letzteres bald mit einer durchsichtigen, goldgelben Schicht bedeckte. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, unterbricht man das Erhitzen, giefst nach dem Erkalten das Toluol ab, wäscht den festen Rückstand wiederholt mit Aethyläther nach, zersetzt ihn durch Wasser und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit Aether erschöpft, der Auszug mit Kali getrocknet, verdunstet und der Rückstand fractionirt destillirt. Die Hauptmenge ging nunmehr von 163 bis 165° über. Es war ein farbloses, pyrrolartig riechendes Oel, welches sich an der Luft und am Lichte rasch dunkel färbte und mit Quecksilberchlorid einen weifsen, krystallinischen, in concentrirter Salpetersäure löslichen Niederschlag lieferte. Die Substanz ist ein *Aethylpyrrol* oder ein *Dimethylpyrrol*, C_6H_9N, wie sich aus der Analyse ergab, und hat sich (neben Essigsäure) nach der Gleichung $C_4H_5N + 2C_2H_4O = C_6H_9N + C_2H_4O_2$ gebildet. Der Körper ist mit dem Dimethylpyrrol von Weidel und Ciamician [1]), α-δ-Dimethylpyrrol von Knorr [2]), nicht identisch, obgleich die beiden Substanzen gleiche Siedepunkte (165°) zeigen. Dennstedt und Zimmermann bezeichnen den neuen Körper vorläufig als *C-Aethylpyrrol.* Als 20 g C-Aethylpyrrol mit 120 g Acetanhydrid und 24 g geschmolzenem essigsaurem Natrium sechs

[1]) JB. f. 1880, 1127. — [2]) JB. f. 1885, 809.

bis acht Stunden am Rückflufskühler gekocht wurden, ergab sich *N-Acetyl-C-Aethylpyrrol*, $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_3O)$, neben *C-Acetyl-C-Aethypyrrol*, $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_3O)NH$. Zur Trennung der beiden Körper destillirt man den Ueberschufs an Essigsäureanhydrid im Vacuum ab und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf. Dabei geht ein schweres Oel über, welches mit Aether aufgenommen wird. Den Verdunstungsrückstand des letzteren unterwirft man der fractionirten Destillation, wobei zunächst Wasser und Essigsäure übergehen, dann, nachdem die Temperatur rasch auf 200° gestiegen, die Hauptmenge zwischen 210 und 230° destillirt. Bei 245° unterbricht man die Destillation und vereinigt den Rückstand mit der auf C-Acetyl-C-Aethylpyrrol zu verarbeitenden Masse. Durch wiederholte Rectification der bei 220 bis 230° übergegangenen Fraction gelang es zwar nicht, ein Product von constantem Siedepunkte zu erhalten, jedoch lieferte die schliefslich erhaltene Substanz bei der Analyse Zahlen, welche gut zur Formel $C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_3O)$ des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols stimmten. Der frisch destillirte Körper ist farblos, färbt sich am Lichte sowie an der Luft sehr rasch braun und verharzt. Kochende Alkalilauge spaltet die Acetylgruppe ab und erzeugt wieder C-Aethylpyrrol. Der nach Uebertreiben des N-Acetyl-C-Aethylpyrrols verbliebene Rückstand wurde mit viel Wasser und Thierkohle gekocht, das aus dem erkalteten Filtrate sich ausscheidende ölige Product mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand nochmals mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat abermals mit Aether extrahirt und der Auszug verdunstet. Die nach längerem Stehen blätterig erstarrte Masse läfst man auf porösen Thonplatten absaugen und unterwirft sie der Destillation. Es resultirt danach das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol in schönen, farblosen, bei 47° schmelzenden und bei 249 bis 250° siedenden Krystallen. Heifse Alkalien zerlegen die Verbindung nicht. Aus einer Lösung der letzteren in sehr verdünntem Alkohol, welcher die berechnete Menge von salpetersaurem Silber zugesetzt wurde, fällten einige Tropfen Ammoniak einen weifsen, krystallinischen Niederschlag: $C_4H_2(C_2H_5, C_2H_3O)NAg$ aus. Das C-Acetyl-C-Aethylpyrrol liefert mit Benzaldehyd leicht ein Condensationsproduct

Zur Darstellung des letzteren kocht man den zuerst genannten Körper etwa 1/4 Stunde lang mit etwa 1 Thl. Benzaldehyd und mit verdünntem Alkali am Rückflufskühler. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten eine krystallinische, gelbe Masse aus, die nach dem Waschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in langen, gelben, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln die Verbindung $C_4H_2(C_2H_5)NH-CO-CH=CH(C_6H_5)$ — *C-Aethyl-cinnamylpyrrol* — liefert. Die gemischten Alkohollösungen des letzteren und der berechneten Menge salpetersauren Silbers ergaben, nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks, beim Eingiefsen des Ganzen in Wasser die *Silberverbindung* als voluminösen, gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen und darauf folgendem, wiederholtem Ausziehen mit Aether der Formel $C_4H_2(C_2H_5)NAg\ .\ CO-CH=CH(C_6H_5)$ entsprach. — Dieselben haben die bereits von Weidel und Ciamician [1]) studirte Einwirkung von Acetanhydrid auf *C-Dimethylpyrrol* nochmals untersucht, und zwar wurden die Versuche genau in der gleichen Weise wie oben beim C-Aethylpyrrol ausgeführt. Es bildete sich neben dem bekannten *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* ein *C-Acetyl-C-Dimethylpyrrol*, $C_4H(CH_3)_2(C_2H_3O)NH$, dessen Isolirung in reinem Zustande aber grofse Schwierigkeiten bereitete. Die Reaction verläuft hier analog wie oben. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum abdestillirt, sodann durch Wasserdampf ein Theil des nur sehr schwer sich verflüchtigenden N-Acetyl-C-Dimethylpyrrols übergetrieben, der Rückstand mit viel Wasser versetzt, mit Thierkohle einige Zeit gekocht und heifs filtrirt. Das Filtrat zogen Sie mit Aether aus und destillirten den Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt, wobei die Hauptmenge bei 260 bis 280° überging. Sie bestand aus dem N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol [1]). Ebenso verhielt sich das mit Wasserdampf übergetriebene Product. Der geringe, bei 280° noch nicht übergegangene Theil des Reactionsproductes wurde mit Wasser und Thierkohle ausgekocht, das Filtrat mit Aether ausgezogen und dessen öliger Verdunstungsrückstand noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Das

---

[1]) In der JB. f. 1880, 1127 besprochenen Abhandlung.

so gewonnene Product erstarrte schon innerhalb von 24 Stunden zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, welche man absaugt. Die bei 83 bis 85° schmelzende Substanz löste sich zwar in den meisten Lösungsmitteln leicht auf, liefs sich aber nicht durch Umkrystallisiren reinigen, weil sie nur schwer und schlecht krystallisirte. Durch Lösen des Körpers in sehr verdünntem Alkohol und Zusatz der berechneten Menge salpetersauren Silbers, sowie einiger Tropfen Ammoniak ergiebt sich ein reichlicher Niederschlag, der sehr rasch braun und schwarz wird, indem sich metallisches Silber bildet. *N-Acetyl-C-Dimethylpyrrol* reducirt Silbernitrat nicht. Dasselbe löst sich nicht unbeträchtlich in heifsem Wasser. — Wird *C-Aethylpyrrol* mit 5 Vol. starker Salzsäure zwei Stunden auf 120 bis 140° erhitzt, so entsteht ein *Dihydropicolin*, $NH=[-CH=CH-CH(CH_3)-CH=CH-]$. Dieser Vorgang verlangt, dafs die Aethylgruppe im C-Aethylpyrrol die β-Stellung einimmt. Zur Abscheidung der entstandenen Hydrobase übersättigt man die abgekühlte Reactionsmasse stark mit Kalilauge, destillirt mit Wasserdampf, so lange alkalisch reagirende Substanzen übergehen, säuert das Destillat stark mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und wiederholt die vorstehend beschriebene Behandlung. Die auf ein geringes Volum eingedampfte wässerige Lösung wird nach dem Filtriren mit festem Aetzkali versetzt, wobei viel Ammoniak entweicht, mit Aether extrahirt, der Auszug verdunstet, mit Salzsäure aufgenommen und Platinchlorid hinzugefügt. Es scheidet sich alsdann bei längerem Stehen das *Chloroplatinat*, $(C_6H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, in rothen Nadeln aus, welche sich sehr leicht in Wasser lösen und aus dieser Auflösung durch starken Alkohol und viel Aether als hellgelbe, krystallinische Masse wieder ausgefällt werden. Die letztere hatte nach dem Trocknen bei 100° die obige Zusammensetzung. — Betreffs der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf das *C-Dimethylpyrrol* von Weidel und Ciamician (a. a. O.) bestätigen Dennstedt und Zimmermann die Angaben der Ersteren (a. a. O.). — Dieselben untersuchten ferner die Einwirkung starker Salzsäure auf die isomeren *C-Monomethylpyrrole*, $C_4H_3(CH_3)NH$ (α- und *β-Homopyr-*

rol[1]), vom Siedepunkte 147 bis 148° und 142 bis 143°. Da bei der von Ciamician und Dennstedt[2]) angegebenen Methode zur Abscheidung der Pyrrole aus dem Thieröle die höher siedenden sich nicht mit dem Kali verbinden, so lange noch niedriger siedende vorhanden sind, so verfährt man zur Abscheidung der beiden Methylpyrrole aus der bei 140 bis 150° siedenden Fraction des in üblicher Weise gereinigten Thieröles in folgender Weise. Jene Antheile wurden wiederholt fractionirt, mit sehr kleinen Mengen Aetzkali am Rückflufskühler gekocht, die nach jedesmaligem Erkaltenlassen abgeschiedenen Kaliumverbindungen mit Aether gewaschen und jede einzeln für sich mit Wasser zersetzt. In dieser Weise ergaben die ersten Fällungen noch Pyrrol, die folgenden β- und die letzten α-Homopyrrol. Die letzteren beiden Körper lieferten bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure in der oben beschriebenen Weise stark nach Pyridin riechende Oele, und zwar in wesentlich höherer Ausbeute das α-Homopyrrol. Die aus den gewonnenen Basen in obiger Weise dargestellten *Platindoppelsalze* hatten die Zusammensetzung $(C_5H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ des Salzes des *Dihydropyridins*. — Aus dem zur Gewinnung der höheren Pyrrole benutzten *Thieröle* liefs sich eine namhafte Menge einer bei etwa 155° siedenden Substanz abscheiden, welche wahrscheinlich ebenfalls ein *höheres Pyrrol* vorstellt. — Auch *Ketone* und *Acetessigäther* lassen sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Pyrrol condensiren.

M. Dennstedt und J. Zimmermann[3]) haben das *C-Acetylpyrrol* (*Pyrrylmethylketon*, *Pseudoacetylpyrrol*), $CH_3-CO-C_4H_3NH$[4]), in alkalischer Lösung reducirt. Zur Darstellung des Körpers versetzten Sie ein Gemenge von Pyrrol und Acetanhydrid mit Chlorzink in kleinen Portionen, kochten nach Ablauf der ersten stürmischen Reaction noch einige Zeit am Rückflufskühler und verfuhren im Uebrigen nach der von Ciamician und Dennstedt[5]) angegebenen Methode. Zur Ausführung der Reduction liefsen Sie das Pyrrylmethylketon mit 50 Thln. Wasser

---

[1]) Ciamician, JB. f. 1881, 423. — [2]) Dieser JB. S. 721; vgl. auch Ciamician und Silber, daselbst S. 736. — [3]) Ber. 1886, 2204. — [4]) JB. f. 1884, 614, 623. — [5]) JB. f. 1883, 653.

und Natriumamalgam 24 Stunden stehen, worauf es völlig verschwunden war. Es bildet sich dabei *Pyrrylmethylpinakon*, $[C_4H_4N-, CH_3-]=C(OH)-C(OH)=[-C_4H_4N,-CN_3]$, zu dessen Isolirung die klare Flüssigkeit mit Aether extrahirt, dessen öliger Verdunstungsrückstand nach dem Erstarren durch Waschen mit Aether von einem anhaftenden Oele befreit und schliefslich aus Aether in der Wärme umkrystallisirt wurde. Die resultirenden glasglänzenden Krystalle lösen sich nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Ligroïn und enthalten 2 Mol. Krystallwasser. In wasserhaltigem Zustande schmelzen sie bei 98°, in wasserfreiem bei 120°. Nach Fock ist das Krystallsystem das monosymmetrische, und zwar ist $a : b : c = 0{,}5029 : 1 : 0{,}3984$; $\beta = 64^{0}44'$. Von Formen wurden beobachtet: $\infty P(010)$, $0P(001)$, $\infty P(110)$ und $+P(\bar{1}11)$. Die Fundamentalwinkel waren $(010) : (110) = 65^{0}32'$; $(001) : (110) = 67^{0}08'$ und $(001) : (\bar{1}11) = 50^{0} 28'$. Sparbarkeit war nicht zu beobachten. Das neben dem Pyrrylmethylpinakon in ziemlich erheblicher Menge gewonnene Oel halten Dennstedt und Zimmermann für *Pyrrylmethylalkohol* der Formel $(C_4H_4N)CH(OH)CH_3$. Der fragliche Körper erstarrt nicht, siedet bei 290 bis 300° unter partieller Zersetzung und färbt sich an der Luft rasch braun. — Bei der Reduction des *Pyrrolenphtalids* [1]) entsteht ein Product, welches in langen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

A. Ladenburg [2]) theilte Untersuchungen einiger *Pyridinbasen* (α-, β- und *γ-Monomethylpyridin* oder α-, β- und *γ-Picolin*, αα'- und *αγ-Dimethylpyridin*, α- und *γ-Monoäthylpyridin*, *α-γ-Diäthylpyridin*, α- und *γ-Isopropylpyridin*) mit, über welche Er und Seine Schüler schon in einem anderen Journale [3]) berichtet hatten. Nachzutragen ist Folgendes. Das *β-Methylpyridin* [4]) zeigt bei 0° das spec. Gewicht 0,9771. Das *Chloroplatinat* des *γ-Methylpyridins* [5]) ist sehr schwer löslich und schmilzt bei 225°.

---

[1]) JB. f. 1884, 617, 624. — [2]) Compt. rend. **103**, 692. — [3]) Siehe JB. f. 1885, 817 (Lange), 818 (Hesekiel), 821 ff. (Ladenburg und Roth), 828, 829 (Ladenburg); Dieser JB. weiter unten S. 769 ff. (Roth u. Lange). — [4]) JB. f. 1885, 819. — [5]) Daselbst 818.

Die Mittheilung von G. La Valle[1]) über die Krystallform des *Chloroplatinats* des *Pyridins* ist auch in eine andere Zeitschrift[2]) übergegangen.

E. H. Keiser[3]) studirte die Einwirkung von *Chlor* auf *Pyridin*. Die trockene Base absorbirt trockenes Chlorgas begierig und unter Entbindung von Wärme. Die Flüssigkeit wird bald gelb, dann roth und scheidet Krystalle ab; schliefslich verwandelt sich das Ganze in eine bräunlichschwarze, feste Masse. Diese ist sehr zerfliefslich an der Luft, sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Aceton. Sie liefs bei 116° ein Oel (Pyridin) überdestilliren. Bei 130° ging ein weifser, krystallinisch erstarrender Körper über und später noch eine gelbe, wachsähnliche Substanz in beträchtlicher Menge. Die bei 130° übergegangenen Krystalle, von welchen das überdestillirte Pyridin auf Zusatz von viel Wasser noch etwas lieferte, wurden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen alsdann bei 72°. Die langen, weifsen Nadeln lösten sich leicht in Pyridin und Alkohol, aber nicht in Wasser. Sie waren luftbeständig und besafsen einen angenehmen aromatischen Geruch. Aus alkoholischer Flüssigkeit schied sich ein *Chloroplatinat* als schöne, gelbe, krystallinische Masse ab, deren Platingehalt zur Formel $(C_5H_3Cl_2N . HCl)_2 . PtCl_4$ des Platindoppelsalzes eines *Dichlorpyridins* stimmte. Die obigen weifsen, bei 72° schmelzenden Krystalle hatten den Chlorgehalt des *Chlorhydrates*, $C_5H_3Cl_2N . HCl$, eines Dichlorpyridins. Eine vollständige Analyse konnte noch nicht vorgenommen werden. Das oben erwähnte wachsartige, gelbe Destillationsproduct siedete nach dem Rectificiren bei 218 bis 219° unter theilweiser Zersetzung. Es war äufserst hygroskopisch und wurde leicht von Alkohol aufgenommen. Aus einer wässerigen Lösung desselben fällte Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_5H_5N . HCl)_2 . PtCl_4$, des Pyridins, es lag daher ein *Additionsproduct* von Pyridin mit Chlor vor. Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_5H_5N . Cl$. Die Substanz dissociirte sich bei der Bestimmung der

[1]) JB. f. 1885, 811. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 196 (Ausz.). — [3]) Am. Chem. J. 8, 308.

Dampfdichte (2,49) bei 250°. — Leitet man Chlor in eine Lösung von *Pyridin* (1 Vol.) in Wasser (1 Vol.) ein [1]), so wird ebenfalls das Gas lebhaft absorbirt, die Flüssigkeit erwärmt sich und wird rasch dunkelroth. Unterbricht man aber jetzt die Zufuhr von Chlor, so erfolgt eine continuirliche Entwickelung von Gas, welches letztere als ein Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure identificirt wurde. Als Wasser zugesetzt wurde, fielen geringe Mengen eines weifsen, flockigen Niederschlages aus, der nach dem Trocknen wie Chlorkalk roch [1]) und sich als identisch mit dem von Anderson [1]) erhaltenen weifsen Pulver erwies. Aus einer alkoholischen Lösung der Substanz fällte Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$, des Pyridins. Jenes weifse Pulver mufste somit ein Additionsproduct von Pyridin sein. Keiser hält es für *unterchlorigsaures Pyridin*, $C_5H_5N.HOCl$. Der Zersetzung dieses Salzes würde die oben erwähnte Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure zuzuschreiben sein. In der That entweicht Stickstoff beim Erwärmen von *Pyridin* mit *Hypochloriten* in wässeriger Lösung, ebenso beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyridin in verdünnter wässeriger Kalilauge. Im letzteren Falle können sogar Explosionen erfolgen, wenn nicht sorgfältig mit kaltem Wasser gekühlt wird. Als weitere Producte dieser Zersetzung ergaben sich *Chloroform* und *Dichloressigsäure*. Hierin sieht Keiser eine Art von Bestätigung der Riedel'schen [2]) *Pyridinformel*, N=[–CH=CH–CH–CH=CH–] (N mit dem dritten C-Atom verbunden).

H. N. Stokes und H. v. Pechmann [3]) haben weiter [4]) über die Einwirkung von Ammoniak auf *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* und über die Synthese von *Pyridin*derivaten berichtet. — Während Ammoniak heftig mit *Acetondicarbonsäure* reagirt, wirkt es auf deren Aether viel gemäfsigter ein. Alkoholisches Ammoniak ist in der Kälte fast wirkungslos und erzeugt in der Hitze Kohlensäure neben carbaminsaurem Ammonium und anderen, nicht untersuchten Producten. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak entstehen je nach den Versuchsbedingungen ver-

---

[1]) Vgl. Anderson, JB. f. 1857, 394. — [2]) Vgl. die JB. f. 1883, 1210 citirte Abhandlung. — [3]) Ber. 1886, 2694; Am. Chem. J. 8, 375.— [4]) JB. f. 1885, 1395.

schiedene Körper. Kühlt man durch Eis eine Mischung von gewöhnlichem wässerigem Ammoniak und jenem Aether, so fallen farblose Nadeln, $C(OH)(NH_2)(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ (?), aus, die unterhalb +15° schmelzen und dann nicht wieder fest werden. Der gleiche Körper scheint beim Einleiten von Ammoniakgas in den reinen oder mit Aethyläther verdünnten Acetondicarbonsäureäther zu resultiren. Aether und Alkohol nehmen die *Verbindung* leicht auf. Säuren zerlegen ihn in Ammoniak und Acetondicarbonsäureäther. *β-Oxyamidoglutaminsäure-Aethyläther*, $C(OH, NH_2)=[-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5]$[1], wie der Körper in der einen Quelle (Ber.), oder *β-Imidoglutaminsäure-Aethyläther*, $CNH=[-CH_2CONH_2, -CH_2CO_2C_2H_5].H_2O$, wie derselbe in dem anderen Journale (Am. Chem. J.) genannt wird, resultirt bei längerer Einwirkung von sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäther. Man schichtet 1 Vol. einer in einer Kältemischung gesättigten Ammoniaklösung vorsichtig über 1 Vol. stark gekühlten Acetondicarbonsäureäther, verschliefst sodann das Gefäfs fest, mischt und bringt eine etwaige flüssige Ausscheidung durch weiteres Einleiten von Ammoniakgas in Lösung. Es resultiren dabei zunächst Krystalle der obigen leicht schmelzbaren *Verbindung*, die bald wieder verschwinden, und nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse. Die abgesaugte, mit Aether gewaschene und aus Wasser unter kurzem Kochen umkrystallisirte Substanz wurde nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser noch einige Male aus solchem umkrystallisirt. Der sich so in einer Ausbeute von 70 Proc. der theoretischen ergebende β-Oxyamidoglutaminsäureäther bildet lange, flache, farblose, bei 86° schmelzende Nadeln, die in höherer Temperatur Ammoniak und Wasser abspalten. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heifses und Alkohol leicht, heifses Chloroform mäfsig leicht, Aether schwer. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine tiefrothe Färbung. Die wässerige Lösung spaltet langsam Ammoniak ab, indem sie gelb wird. Durch Verdunsten ergiebt sich eine grünliche, in Alkohol un-

---

[1]) JB. f. 1885, 1395.

lösliche Substanz. Kalte Alkalien und deren Carbonate nehmen obigen Aether nicht auf. Kalte verdünnte Säuren lösen ihn unter Abspaltung von Ammoniak leicht. Mit Platinchlorid entsteht damit sofort ein Niederschlag von Chlorplatin-Chlorammonium. Die Lösung jenes Aethers in verdünnter Salzsäure giebt an Aether geringe Mengen eines bei 61° schmelzenden *Körpers* ab, der sich mit Eisenchlorid purpurroth färbt. In saurer Lösung erzeugt überschüssiges salpetrigsaures Natrium einen krystallinischen Niederschlag (einer *Isonitrosoverbindung?*). Dieser erscheint aus Alkohol oder Wasser in schmalen gelben Nadeln, die unter Abspaltung von Cyanwasserstoff bei 178° schmelzen, sich leicht in Alkali lösen und mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction geben. — Kochende Lösungen von Alkalicarbonat lösen den β-Oxyamidoglutaminsäureäther und spalten ihn theilweise nach der Gleichung $C_7H_{14}N_2O_4 = C_5H_6N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$. Das dabei entstehende *Glutazin*, $C_5H_6N_2O_2$ [1]), ist ein *Pyridinderivat* und zwar entweder 1,5-(α-α₁)-*Dioxy*-3-(γ)-*Amidopyridin* oder wahrscheinlicher 1,5-*Diketo*-3-*imidopiperidin*, $NH=[-CO-CH_2-C(=NH)-CH_2-CO-]$. Zu seiner Darstellung kocht man obigen Aether (1 Thl.) mit Soda (1 Thl. krystallisirter) und Wasser (3 bis 4 Thln.) so lange (etwa 10 Minuten), bis eine abgekühlte Probe beim Reiben der Gefäfswände keine Krystalle mehr giebt. Aus der erkalteten Lösung fällt Essigsäure das Glutazin als Pulver, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol noch einmal aus ersterem umkrystallisirt wird. Die Ausbeute betrug etwa 40 Proc. der theoretischen. Das Glutazin stellt farblose, rechteckige Tafeln oder Bündel von zugespitzten Krystallen vor, die bei 300° unter totaler Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem, mäfsig leicht in heifsem Wasser, fast nicht in heifsem Alkohol und nicht in allen übrigen indifferenten Lösungsmitteln, sowie Essigsäure. Der Körper zeigt saure Reaction. Concentrirte Alkalien spalten in der Hitze kein Ammoniak ab. Das Glutazin zersetzt kohlensaure Salze in der Hitze unter Bildung von *Salzen*, die schon in der Kälte durch Kohlensäure zerlegt werden. Auch

---

[1]) JB. f. 1885, 1395.

an der Luft zersetzen sich diese Salze langsam unter Bildung einer dunkelgrünen, unlöslichen *Substanz*, welche Alkalien mit Purpurfarbe auflösen. Auch in kalten verdünnten Mineralsäuren löst sich das Glutazin unzersetzt auf. Salpetersäure oxydirt es in der Hitze; heifse Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen es unter Bildung von Ammoniak und *Trioxypyridin* (mit Salzsäure) resp. *Trioxypyridinanhydrid* (mit Schwefelsäure). Die neutrale Lösung des Glutazins giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe, beim Erwärmen in Dunkelgrün übergehende Färbung. Beim Destilliren über Zinkstaub ergab sich kein Pyridin. Das *Chlorhydrat*, $C_5H_6N_2O_2 . HCl . H_2O$, des Glutazins krystallisirt aus der Lösung des letzteren in kalter concentrirter Salzsäure bald in farblosen, leicht in Alkohol löslichen Prismen. Wasser zersetzt das Salz auch in Gegenwart überschüssiger Säure. Das Salz giebt bei 100° unter partieller Zersetzung das Krystallwasser ab. Das in schwefelsäurehaltigem Wasser mäfsig leicht lösliche *Sulfat* bildet farblose Prismen. Das *Natrium*-, *Ammonium*- und *Baryumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich. An der Luft werden sie bald grün. Das zweite verliert beim Kochen oder Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak. Das *Silbersalz*, $C_5H_5O_2N_2Ag$, erscheint in farblosen, viel Krystallwasser enthaltenden und dieses über Schwefelsäure verlierenden Blättchen. Es wird am Licht oder beim Erhitzen dunkel. — Eine Lösung des Glutazins in verdünnter Salzsäure giebt mit wenig Bromwasser bald einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei schwachem Erwärmen dunkelgrün, an der Luft rasch grün wird. Diese neue *Verbindung* löst sich in kalten Alkalien und krystallisirt auf Zusatz von Essigsäure in gelben Prismen aus. Sie wird auch von siedendem Alkohol, nicht aber von Wasser, Säuren und kaltem Alkohol aufgenommen. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür wird die Substanz sofort reducirt, indem ein unlöslicher, gelber *Körper* entsteht, den Bromwasser in der Wärme wieder grün färbt. — Bei Zusatz von Bromwasser zu der sauren Lösung des Glutazins, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, löst sich jener anfangs ausfallende gelbe Niederschlag wieder auf und bald scheiden sich farblose Nadeln aus. Die mehrmals aus Chloroform umkrystallisirte, sehr unbeständige

Verbindung stellte *Pentabromacetylacetamid*, $CBr_3CO-CBr_2CONH_2$[1]), vor. Sie bildete schöne farblose Nadeln oder Prismen, die bei höchstens 148° schmolzen und in höherer Temperatur Brom neben Bromwasserstoff abspalteten. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, der ihn in der Hitze langsam zersetzt. Auch Aether und Eisessig nehmen ihn leicht, Benzol mäfsig leicht in der Kälte, leicht in der Hitze, heifses Chloroform mäfsig leicht und Ligroïn nicht auf. Alkalien zersetzen die Substanz sofort. Kalte verdünnte Säuren lassen sie ungelöst. Beim Erhitzeu (8 bis 10 Minuten) des Körpers mit Wasser in einem kohlensäurefreien Luftstrome am Rückflufskühler entstanden Kohlensäure, Bromoform und *Dibromacetamid*, $CH(Br_2)CONH_2$. Als das Pentabromacetylacetamid mit alkoholischem Ammoniak eine Minute lang gekocht wurde, schied sich beim Erkalten *Dibrommalonamid*, $C(Br_2)(CONH_2)_2$[2]), aus, welches aber nicht bei 206°, sondern bei 200,5° schmolz. Der Körper hat einen höchst unangenehmen, süfslichen, zum Husten reizenden Geruch. Neben Dibrommalonamid waren Bromoform und geringe Mengen eines bei 100 bis 103° schmelzenden Körpers entstanden. — Beim Erhitzen des Glutazins mit Acetylchlorid in geschlossenem Rohre auf 100 bis 120° resultirt eine farblose, krystallinische Ausscheidung, die gröfstentheils aus dem sehr leicht zersetzlichen *Chlorhydrat*, $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2 . HCl$, des Monoacetylglutazins besteht. Das Salz wird leicht von Alkohol aufgenommen und durch Wasser zersetzt. Das aus demselben durch essigsaures Natrium abgeschiedene freie *Monoacetylglutazin* (*Monoacetyldioxyamidopyridin*), $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$, ähnelt sehr dem Glutazin, löst sich aber etwas schwerer als dieses in Wasser und etwas leichter in Alkohol auf. Aus Wasser erscheint es in kleinen, glänzenden, farblosen, bei 230° dunkel werdenden und bei 285 bis 290° schmelzenden Tafeln. Eisenchlorid erzeugt in der Kälte keine, in der Hitze eine violette Färbung. Säuren nehmen den Körper schwer, Alkalien leicht auf. Mit Hydroxylamin erfolgt keine Reaction. Der Körper ist eine einbasische

---

[1]) JB. f. 1885, 1395. — [2]) JB. f. 1884, 1112.

Säure. Das *Ammoniumsalz*, $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2H_2 . H_2O$, erscheint aus der Lösung in überschüssigem warmem Ammoniak in sechsseitigen Platten, die mäfsig leicht in kaltem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind und bei schwachem Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten. Das unlösliche *Silbersalz* ist unbeständig, das *Baryumsalz* in Wasser leicht löslich. Bromwasser erzeugt mit dem Acetylderivate Pentabromacetylacetamid. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid scheint ein höher *acetylirtes Product* zu entstehen, das beim Eindampfen als Syrup hinterbleibt und durch Alkali sofort in das Monoacetylderivat zurückverwandelt wird. — Kocht man *Glutazin* drei bis vier Minuten mit concentrirter Salzsäure, so zerfällt es vollständig nach der Gleichung $C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl$ in Ammoniak und das (*symmetrische*) 1, 3, 5-*$(\alpha\alpha_1\gamma)$-Trioxypyridin*, $C_5H_5O_3N$. Zur Isolirung des letzteren verdampft man in flachen Gefäfsen rasch zur Trockne, pulverisirt den Rückstand und überschichtet ihn mit kaltem, absolutem Alkohol. Dieser zieht das salzsaure Trioxypyridin aus und hinterläfst beim raschen Verdampfen einen dicken Syrup, den man mit wenig Wasser vermischt und unter Abkühlen mit einer Lösung von Aetznatron (0,3 g für 1 g angewandtes Glutazin) in 2 Thln. Wasser versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle des Trioxypyridins werden abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Bei 220 bis 230° schwillt der Körper unter Wasserabspaltung auf und wird orangefarbig. Derselbe ist in trockenem Zustande beständig, in feuchtem und namentlich in heifser Lösung aber sehr veränderlich. Wasser löst ihn in der Kälte mäfsig leicht, in der Hitze leicht auf. Alle anderen neutralen Lösungsmittel nehmen ihn nicht auf. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt unverändertes Trioxypyridin neben dessen *Anhydrid* (siehe unten) und unbekannten Producten. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor, die beim Stehen oder Erwärmen in Gelb übergeht. Chlorbaryum und Ammoniak erzeugen keine Fällung. Mit Bromwasser entsteht *Pentabromacetylacetamid* (S. 752). Das Trioxypyridin hat stark saure Reaction und zersetzt kohlensaure Salze schon in der Kälte. Seine *Salze* werden durch Kohlensäure nicht zerlegt. Es

ist anscheinend einbasisch. Die sehr leicht löslichen Salze mit Alkalien und alkalischen Erden färben sich in Lösungen an der Luft rasch dunkelgrün. Das *Ammoniumsalz* bildet dicke Prismen. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_4O_3N)_2Ba$, konnte nur gelöst erhalten werden. Das unlösliche Silbersalz ist wenig beständig. Das *Chlorhydrat* stellt in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln vor. Seine Lösung liefert beim Eindampfen übelriechende, unbekannte Producte. Mit Zinkstaub erhitzt, lieferte das Trioxypyridin unter Verkohlung sehr wenig Pyridin. — Beim Erwärmen des Trioxypyridins mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht nach der Gleichung $C_5H_5NO_3 + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + H_2O$, ebenso wie aus Glutazin und Hydroxylamin nach der Gleichung $C_5H_5NO_2(NH) + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + NH_3$ ein *Monoxim*, $C_5H_5NO_2(NOH)$, des Trioxypyridins, das wahrscheinlich 1,5-*Diketo-3-oxyimidopiperidin* ist. Die Reactionen treten in alkalischer, neutraler und saurer Lösung ein. Am besten geht man von Glutazin aus, welches in wässeriger Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin gekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim ab. Es wird einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, wobei 1 Mol. Krystallwasser fortgeht. Der wasserhaltige Körper bildet ein schweres, farbloses, krystallinisches Pulver; der wasserfreie ist undurchsichtig. Er wird bei etwa 150° dunkel und schmilzt bei 194 bis 196° unter Zersetzung. Kaltes Wasser löst ihn schwer, heifses mäfsig leicht, Alkohol schwerer, Aether kaum und Chloroform nicht. Die wässerige Lösung wird rasch roth. Eisenchlorid färbt sie in der Kälte nicht; in der Hitze entsteht eine trübe braune Flüssigkeit. Alkalien lösen das Oxim unverändert auf; Säuren fällen es wieder. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Stehen oder Erhitzen in verschiedener Weise, je nach Natur und Menge des Alkali's. Das Oxim giebt *Salze* mit Mineralsäuren. Concentrirte Salzsäure nimmt es nicht auf, erzeugt aber ein in rhombischen Platten krystallisirendes *Chlorhydrat*, $C_5H_5NO_2(NOH).HCl$, das von Wasser sofort zersetzt wird, sich in Alkohol löst und bei 90° langsam die Salzsäure abgiebt. Concentrirte Salzsäure spaltet das Oxim in der Hitze leicht in Trioxypyridin und Hydroxylamin.

Eine zweite Oximgruppe liefs sich weder in saurer noch in neutraler Lösung in das Monoxim einführen. — Mit Phenylhydrazin liefert das Glutazin wie das Trioxypyridin unter Austritt von Ammoniak respective Wasser eine *Phenylhydrazinverbindung*, $C_5H_5NO_2(N_2HC_6H_5)$, des *Trioxypyridins*. Man zersetzt am besten *Glutazin* (1 Thl.) durch Kochen mit Salzsäure und fügt nach dem Verdünnen Phenylhydrazin (1 Thl.), in Essigsäure gelöst, nebst essigsaurem Natrium hinzu. Der sofort auskrystallisirende Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, dem Glutazin völlig ähnelnde Tafeln vor, die bei 220° dunkel werden und bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Er löst sich schwer in heifsem Wasser und kaltem, leicht in heifsem Alkohol, fast nicht in verdünnten Säuren, leicht in Alkalien. — Bei drei bis vier Minuten währendem Erhitzen des Trioxypyridins mit einem grofsen Ueberschusse von krystallisirtem essigsaurem Ammonium auf 120 bis 140° entsteht völlig glatt *Glutazin*. Bei einfachem Eindampfen von Trioxypyridin mit Ammoniak entstand kein Glutazin. — Zur Darstellung des beim Kochen von Glutazin mit verdünnter Schwefelsäure als Hauptproduct entstehenden *Trioxypyridinanhydrids*, $C_{10}H_8O_5N_2$, kocht man Glutazin vier Minuten lang mit 20 Thln. 10procentiger Schwefelsäure, übersättigt in der Hitze mit concentrirtem Barytwasser, verjagt unter Luftabschlufs aus dem Filtrate das Ammoniak durch Kochen und säuert schwach mit Essigsäure an. Nach mehreren Stunden krystallisirt das *saure Baryumsalz*, $(C_{10}H_7O_5N_2)_2Ba . 4H_2O$, jenes Anhydrids aus. Dasselbe wird durch zweimaliges Lösen in Barytwasser und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Es bildet dann ein gelbes Pulver oder schmale gelbe Prismen, die sich nicht in Wasser und Alkohol, aber in Alkalien lösen und durch starke Säuren zersetzt werden. Zur Isolirung des Trioxypyridinanhydrides kocht man das saure Baryumsalz mit überschüssiger starker Salzsäure, verdampft zur Trockne, befeuchtet wieder mit Salzsäure, trocknet und überschichtet mit absolutem Alkohol. Die so gewonnene Lösung des Chlorhydrats wird verdampft, etwas Wasser zugefügt, abermals verdampft, diese Operation (drei- bis viermal) so lange wiederholt, bis keine Salzsäure mehr entweicht

und der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser ausgekocht. Das dabei ungelöst bleibende *Trioxypyridinanhydrid*, $C_{10}H_8O_5N_2$, ist sehr beständig und schmilzt erst in hoher Temperatur unter Zersetzung. Es löst sich schwer in kochendem Wasser. Die anderen neutralen Lösungsmittel nehmen es nicht auf, ebensowenig Eisessig. Dagegen wird der Körper von überschüssigem Alkali oder Barytwasser leicht gelöst. Ebenso zersetzt er lösliche Carbonate schon in der Kälte. Concentrirte Salzsäure nimmt ihn langsam auf, unter Bildung des *Chlorhydrats*, welches sich in Alkohol löst und in Nadeln krystallisirt. Wasser zerlegt das Salz. Auch das *Sulfat* bildet durch Wasser zersetzbare Nadeln. In ganz reinem Zustande erscheint es aus heifsem Wasser in schmalen Prismen. Die Gegenwart fremder Stoffe veranlafst oft das Gelatiniren der Lösungen. Das *saure Natriumsalz* bildet gelbe Prismen, die sich viel leichter als das saure Baryumsalz lösen. Das *saure Ammoniumsalz* ist gleichfalls gelb und in kaltem Wasser schwer löslich. Das *saure Silbersalz* ist unlöslich.. Essigsäure zersetzt diese Salze nicht. Die *neutralen Salze* mit Alkalien und alkalischen Erden haben die Formeln $C_{10}H_6O_5N_2M'_2$ resp. $C_{10}H_6O_5N_2M''_1$. Sie lösen sich leicht in Wasser und oxydiren sich allmählich an der Luft. Kohlensäure zersetzt sie nicht, Essigsäure führt sie in die sauren Salze über. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_{10}H_6O_5N_2Ba$, ist nur in Lösung erhalten worden. Das *neutrale Silbersalz* ist unlöslich. Andere Metallsalze liefsen sich nicht gewinnen. Mit *Hydroxylamin* reagirt jenes Anhydrid unter keinen Verhältnissen. Beim Schmelzen mit essigsaurem Ammonium wird das saure Ammoniumsalz erzeugt. *Phenylhydrazin* ergab in der Hitze eine rothe *Substanz*, die sich in Alkali löste. Bromwasser fällt fleischfarbige Nadeln aus, welche siedendes Wasser nicht zersetzt. Kochende Säuren oder Alkalien verwandeln das Trioxypyridinanhydrid nicht in *Trioxypyridin*. Wohl aber entsteht letzteres leicht beim Eindampfen der sauren, wässerigen Lösung des ersteren. Falls das Glutazin wirklich, wie oben ausgeführt wurde, 1, 5-Diketo-3-imidopiperidin sein sollte, könnte es auch als *β-Imidoglutarsäureïmid* aufgefafst werden. Jedenfalls nimmt im Glutazin der Stickstoff

des Pyridinringes die p-Position zur stickstoffhaltigen Seitenkette und die o-Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen ein. Das symmetrische *Trioxypyridin* könnte als das *Phloroglucin* der *Pyridinreihe* bezeichnet werden, da es sich diesem sehr analog verhält und eine entsprechende Constitution hat. Wie das Phloroglucin[1]) kann auch das symmetrische Trioxypyridin in zwei *isomeren*, leicht in einander überführbaren Formen, einer secundären $NH=[-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-]$ und einer tertiären $N\equiv[=C(OH)-CH=C(OH)-CH=C(OH)-]$, fungiren. In ersterer giebt es mit Hydroxylamin ein Oxim; in letzterer hat es gleich den Phenolen die Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, welches mit Hydroxylamin und essigsaurem Ammonium nicht mehr reagirt. Im *Trioxypyridinanhydrid*, $(C_5H_4NO_2)_2O$, vermitteln ohne Zweifel zwei in p-Stellung zum Stickstoff befindliche Hydroxyle die Anhydridbildung. Dadurch geht ihre Labilität verloren, welche sie im Trioxypyridin gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammonium zeigen. — Phosphorpentachlorid erzeugt mit *Glutazin* mindestens vier wohl charakterisirte Producte[2]), die als *Dichlordioxyamidopyridin*, $C_5N_2H_4Cl_2O_2$, *Trichloroxyamidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3O$, *Trichloramidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3$, und *Tetrachloramidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_4$, bezeichnet werden. Das zweite und vierte Derivat bildeten sich in überwiegender und fast gleicher, das erste und dritte in sehr geringer Menge. *Monochloroxyamidopyridin* und *Dichloramidopyridin* bildeten sich auch bei Anwendung von Trichlorphosphor nicht. Bei der Gewinnung jener vier Producte verfährt man in folgender Weise. Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einem dünnen Brei angerührt, nach und nach 6 bis 7 Thle. Phosphorpentachlorid hinzugefügt und zwei bis drei Stunden erhitzt. Sodann verjagt man das Phosphoroxy- und -pentachlorid, zersetzt den nahezu festen Rückstand mit Wasser unter Kühlung und filtrirt. Ungelöst waren das Trichloroxyamido- und das Tetrachloramidopyridin, welche sich durch Kochen mit verdünntem Alkali trennen liefsen. Der erstere Körper ging in Lösung und fiel auf Säurezusatz

---

[1]) Baeyer, Dieser JB.: Phenole — [2]) JB. f. 1885, 1395.

aus. Das wässerige Filtrat von jenen beiden Producten liefs beim Zusatz von Alkali Trichloramidopyridin niederfallen. Das alkalische Filtrat liefert beim Ansäuern mit Essigsäure das Dichlordioxyamidopyridin, oft neben Trichloroxyamidopyridin. In letzterem Falle kann man das Dichlordioxyamidopyridin durch verdünnte Salzsäure ausziehen. — Der erste jener gechlorten Körper, das 2, 4-*Dichlor*-1, 5-*dioxy*-3-*amidopyridin* (*Dichlorglutazin*), $C_5N_2H_4Cl_2O_2$, erscheint aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 241,5° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich schwer in heifsem Wasser und Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnter Salzsäure. Es entfärbt langsam Bromwasser unter Bildung eines farblosen krystallisirten Niederschlages, der sich in siedendem Wasser löst. — 1, 2, 5-*Trichlor*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3$, löst sich schwer in heifsem Wasser und erscheint daraus in langen, verfilzten, feinen, farblosen Nadeln, die bei 157,5° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Alkohol nimmt den Körper sehr leicht, verdünnte Salzsäure leicht, Alkali nicht auf. In einer verdünnten Lösung erzeugt Bromwasser einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, leicht sublimirbare Nadeln vom Schmelzpunkt 233° bildet. Diese Verbindung ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich. Sie ist wahrscheinlich *Monobromtrichloramidopyridin*. — 1, 2, 4-*Trichlor*-5-*oxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_3Cl_3O$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 282° schmelzenden und unzersetzt sublimirbaren Nadeln, welche in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem mäfsig leicht, schwer in Aether, heifsem Benzol und nicht in Ligroïn löslich sind. Concentrirte Salz- oder Schwefelsäure nehmen den Körper leicht auf. Wasser fällt ihn gröfstentheils wieder aus. Eisenchlorid erzeugt nur in der Siedehitze eine Rothfärbung. Concentrirte Alkalien oder Säuren greifen ihn in der Siedehitze nicht an. Beim Schmelzen mit Alkali oder beim Erhitzen mit rauchender Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur erfolgte eine Reaction, wobei im letzteren Falle nur Kohlensäure und Ammoniak sich nachweisen liefsen. *Hydroxylamin* oder Bromwasser wirkten nicht ein. Beim Erhitzen mit *Phenylhydrazin* entweicht Ammoniak. Phosphorpentachlorid

führt die Verbindung bei 150° langsam in Tetrachloramidopyridin über. Das Trichloroxyamidopyridin ist eine einbasische Säure und zersetzt lösliche Carbonate in schwacher Wärme. Essigsäure zersetzt die *Salze*.. Das in wasserhaltigen Nadeln krystallisirende *Natriumsalz*, $C_5N_2H_2Cl_3ONa$, löst sich mäſsig leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Es resultirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln beim Mischen der alkoholischen Lösung des gechlorten Körpers und von Natriumäthylat. Das mit Baryumchlorid aus einer Lösung des Natriumsalzes beim Stehen oder Erwärmen in Prismen ausfallende *Baryumsalz* ist schwer in heiſsem Wasser löslich. Das *Ammoniumsalz* dissociirt völlig beim Verdunsten. — 1, 2, 4, 5-*Tetrachlor*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_4$, stellt farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle vor, die bei 212° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Der Körper ist nicht in Wasser und Alkalien, schwer in kaltem, mäſsig in heiſsem Alkohol, leicht in heiſsem Benzol löslich. Heiſse concentrirte oder verdünnte Salzsäure nimmt ihn kaum auf, wohl aber starke Schwefelsäure. Jodwasserstoff erzeugt daraus ein Gemenge von Reductionsproducten. Erhitzt man mit der rauchenden Säure sechs Stunden auf 200°, so resultiren schwarze, unterhalb 80° schmelzende Krystalle eines *Jodadditionsproductes*, welches durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkali farblose Nadeln eines bei 157,5° schmelzenden *Dichloramidopyridins*, $C_5H_4Cl_2N_2$, giebt. Letzteres löst sich mäſsig leicht in heiſsem Wasser und ist mit Wasserdampf flüchtig. Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_4Cl_2N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln und ist schwer löslich. Im Filtrate vom Dichloramidopyridin waren noch andere Producte enthalten. Läſst man Jodwasserstoff in Gegenwart von rothem Phosphor sechs Stunden bei 300 bis 350° auf Tetrachloramidopyridin einwirken, so ergiebt sich durch Destillation mit Alkali und Dampf Pyridin und Monochlorpyridin. — Bei zweistündigem Kochen von 1, 2, 4, 5-Tetrachlor-3-amidopyridin mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol entsteht 1, 2, 4-*Trichlor*-5-*äthoxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$, zu dessen Isolirung man in Wasser gieſst, mit Dampf destillirt und die im Destillate enthaltenen Krystalle aus stark verdünntem

Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden farblosen Nadeln schmelzen bei 83°, sind unzersetzt sublimirbar, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und mäfsig in Ligroïn löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,15 unter Druck auf etwas über 100° erfolgt glatte Spaltung in Chloräthyl und das obige *Trichloroxyamidopyridin* (Schmelzpunkt 282°). Andererseits liefert das wasserfreie Natriumsalz des letzteren beim Erhitzen mit Jodäthyl und Alkohol auf 120° eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz und jene bei 83° schmelzende Aethoxyverbindung. — Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des *Tetrachloramidopyridins* mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol auf 190° entstehen zwei neue Körper, das neutrale Dichlordiäthoxyamidopyridin und das, sauren Charakter zeigende Dichloroxyäthoxyamidopyridin. Zur Trennung der beiden Substanzen von einander giefst man den Röhreninhalt in Wasser und zieht die erstere Verbindung durch Aether aus. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung fällt beim Ansäuern die zweite Substanz aus, welche man am besten ebenfalls mit Aether aufnimmt. Der erstere Körper, das *Dichlor*-1 (?)-*diäthoxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2$, bildet nach dem Destilliren mit Dampf und Umkrystallisiren aus sehr schwachem Alkohol lange, farblose, bei 98° schmelzende, leicht sublimirende, nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Nadeln. Eisenchlorid erzeugt beim Kochen eine Rothfärbung. Das *Dichlor*-1-*oxyäthoxy*-3-*amidopyridin*, $C_5N_2H_2Cl_2(OH, OC_2H_5)$, erscheint aus stark verdünntem Alkohol in spröden, bei 161,5° schmelzenden, sublimirbaren, nicht mit Dampf flüchtigen, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkalien, Alkohol und Aether, nicht in verdünnten Säuren löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* stellt glänzende, rhombische Tafeln vor, die schwerer in kaltem als in heifsem Wasser löslich sind. Dasselbe gechlorte Product entsteht auch durch mehrstündiges Erhitzen des Trichloroxyamidopyridins und des Dichlor-1(?)-diäthoxy-3-amidopyridins mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190°. Letztere Verbindung wird durch Salzsäure vom spec. Gewicht 1,14 bei 140° vollständig zer-

stört. Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin giebt mit Phosphorpentachlorid nicht das *Trichloräthoxyamidopyridin*, sondern eine bei 175° schmelzende *Verbindung.*

A. Hantzsch[1]) berichtete über *Ammoniumderivate von Säureäthern des Pyridins und Chinolins*, zunächst von *Nicotinsäure-Methyläther.* Zur Darstellung der Ammoniumverbindung des letzteren wurde bei 150° getrocknetes nicotinsaures Kalium bei der nämlichen Temperatur einige Stunden mit überschüssigem Jodmethyl behandelt. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct enthielt wahrscheinlich das *Jodmethylat*, $C_5H_4(CO_2CH_3)N.CH_3J$, des Nicotinsäuremethyläthers; denn aus der mit Chlorsilber behandelten Lösung liefs sich durch Verdampfen, Ausziehen mit absolutem Alkohol und Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $[C_5H_4(CO_2CH_3)NCH_3Cl]_2.PtCl_4$, des *Chlormethylates* des Aethers gewinnen, welches manchmal mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Das Hydrat der Ammoniumbase konnte nicht abgeschieden werden. Bei sehr starker Concentration scheidet Kalilauge ein gelbes Oel ab, welches sich nicht extrahiren läfst. Dieses entsteht auch, wenn das Chlormethylat mit Silberoxyd zerlegt wird; es scheidet sich beim Eindampfen und nachherigem Stehen im Exsiccator in langen glänzenden Nadeln ab. Diese bilden das *Ammoniumhydrat*, $C_5H_4(COOH)N(CH_3)OH$, der *Nicotinsäure*, welches schon etwas über 100° 1 Mol. Wasser verliert und somit vielleicht richtiger die Formel $CH{\equiv}[-CH{=}CH-C(CO_2){=}CH-N(CH_3){=}]$ (mit Bindestrich zwischen CO_2 und N) und den Namen *Methylbetaïn der Nicotinsäure* erhalten sollte. Der Körper reagirt neutral, löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in den sonstigen üblichen Solventien. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei etwa 130°, während die entwässerte gegen 200° dunkel wird und bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Mit Säuren bildet der Körper wohl charakterisirte *Salze* von saurer Reaction. Das *Chloroplatinat*, $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, krystallisirt bisweilen auch wasserfrei. Concentrirte Salz- und Schwefelsäure verändern das Betaïn bei 260° nicht. Bei der Destillation des

[1]) Ber. 1886, 31.

letzteren im Salzsäurestrome resultiren nur Kohle, etwas Pyridin und Nicotinsäure. Wird das Betaïn mit Kalilauge oder Barytwasser eingedampft, so entstehen Methylamin und eine sehr leicht in Wasser, kaum in Aether lösliche *Säure*, deren *Salze* leicht löslich und amorph sind, Silberlösung sofort reduciren. — Der *Collidinmonocarbonsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{13}O_2N$, liefert ein Jodmethylat, aus welchem Silberoxyd das *Betaïn*, $C(CH_3)\equiv[-CH=C(CH_3)-C(CO_2)=C(CH_3)-N(CH_3)=]$, der *Collidin-β-monocarbonsäure* erzeugt. Dieses krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 100° im Krystallwasser und zersetzt sich oberhalb 200° vollständig. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt schwierig, das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Kochende Alkalilaugen lassen dieses Betaïn völlig intact. — Aus der wässerigen Lösung des Reactionsproductes von pyridin-β-monosulfosaurem Kalium und Jodmethyl bei 150° krystallisirt langsam, rascher auf Alkoholzusatz, das *Betaïn*, $CH\equiv[-CH=CH-C(SO_3)=CH-N(CH_3)=]$, der *Pyridin-β-monosulfosäure* in wasserfreiem Zustande aus. Dasselbe verbindet sich nicht mit Säuren, wird durch solche nicht, wohl aber durch Alkalien in Methylamin und eine stickstofffreie Säure zerlegt. Dieselbe schwärzt sich bei 130° und zersetzt sich bei etwa 170° vollkommen. — Erhitzt man picolinsaures Kalium mit Jodmethyl auf 100° und verfährt sonst in gewohnter Weise, so resultirt *Picolinsäurebetaïn*, $CH\equiv[-CH=CH-CH=C(CO_2)-N(CH_3)=]$, welches leicht zerfließlich ist. Es wurde nur dessen *Chloroplatinat*, $(C_7H_7NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ (nach dem Entwässern), analysirt. — Wird *α-Lepidin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4=[-CH=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N-]$, mit Jodmethyl auf 150° erhitzt, das entstehende, schwer in Alkohol und kaltem, leicht in heißem Wasser lösliche *Jodmethylat*, $C_{13}H_{13}NO_2 \cdot CH_3J$, umkrystallisirt, so ergeben sich gelbrothe, bei 205° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das aus diesem Körper mit Hülfe von Chlorsilber dargestellte, leicht lösliche *Chlormethylat* liefert in goldgelben, bei 216 bis 218° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}NO_2$

$.CH_3Cl)_2 . PtCl_4$. Aus der Lösung des Chlormethylates fällen Alkalien gelbe Flocken, welche sich bei sofortigem Zusatze partiell in Aether lösen, und zwar unter Hinterlassung eines amorphen, weifslichgelben Pulvers. Letzteres scheidet sich auch aus dem intensiv gelben, stark fluorescirenden Aetherauszuge langsam ab. Der Körper ist nicht in Wasser, Aether, Ligroïn, spurenweise in Alkohol, frisch gefällt dagegen in Benzol und Chloroform löslich. Krystallisirt konnte er nicht erhalten werden. Die Verbindung färbt sich gegen 180° dunkel und ist bei etwa 240° total zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{32}N_2O_5$ eines aus 2 Mol. Ammoniumhydrat des α-Lepidin-β-carbonsäure-Aethyläthers durch Austritt eines Moleküls Wasser entstandenen *Ammoniumoxyds*, $(C_{14}H_{16}O_2N^V)_2O$. Die oben erwähnte gelbe, fluorescirende Aetherlösung würde dann das entsprechende *Ammoniumhydrat*, $C_{14}H_{16}O_2N(OH)$, enthalten haben. Die Verbindung $C_{28}H_{32}N_2O_5$ löst sich leicht in warmen verdünnten Säuren und ergiebt dabei Salze des Ammoniumhydrats. Das letztere widersteht ebenso wie auch das ihm zu Grunde liegende Chlor- und Jodmethylat der Verseifung. Auch die Spaltung der Ammoniumbase durch concentrirte Salz- oder Schwefelsäure in Methylpseudocarbostyril und Essigsäure gelang nicht.

S. Altar [1]) hat die Oxydation synthetischer *symmetrischer Pyridinbasen* von der allgemeinen Formel $N\equiv[-C(CH_3)_{[\alpha]}=CH-C(R)_{[\gamma]}=CH-C(CH_3)_{[\alpha_1]}=]$ stufenweise verfolgt, um etwa dabei sich ausweisende Regelmäfsigkeiten aufzufinden. Bei vollständiger Oxydation der Seitenketten jener Körper entsteht die *α-γ-α₁-Pyridintricarbonsäure* von Voigt [2]). — Das *symmetrische Collidin* [3]), $N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$, wurde behufs der partiellen Oxydation in viel Wasser gelöst, mit der für die Oxydation einer Methylgruppe zu COOH berechneten Menge übermangansauren Kaliums versetzt und zunächst mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, darauf bis zur Entfärbung auf dem

---

[1]) Ann. Chem. 237, 182. — [2]) JB. f. 1885, 1441 (*β-Pyridintricarbonsäure, symmetrische Pyridintricarbonsäure*). — [3]) Hantzsch, JB. f. 1882, 493 (*β-Collidin*).

Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Das Filtrat ergab durch Destillation mit Wasserdampf noch unzersetztes Collidin. Die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit lieferte durch Verdampfen zur Trockne, Verjagen der Salzsäure, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und etwas Aether, Abdestilliren der Lösungsmittel, Abfiltriren der sich ausscheidenden Dicarbonsäure und Versetzen des Filtrates mit überschüssiger concentrirter alkoholischer Platinchloridlösung sofort einen gelblichweifsen Niederschlag, der vorwiegend Dicarbonsäure enthält, während das Filtrat nach einiger Zeit reichliche Mengen schöner, rother, compacter Prismen vom Schmelzpunkt 221° abscheidet. Letztere können durch Abschlämmen mit absolutem Alkohol von Verunreinigungen befreit werden. Dieses *Chloroplatinat* wurde in warmer wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das im Filtrate verbliebene *Chlorhydrat* mit Silberoxyd zerlegt, das Silber aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung stark eingeengt. Dabei resultirten sehr langsam und in geringer Menge kleine farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 153° schmolzen und aus einer *Lutidinmonocarbonsäure*, $[C_5H_2N(CH_3)_2CO_2H]_2 . H_2O$, bestanden. Diese löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, zeigt schwach saure Reaction und stark bitteren Geschmack. Das Krystallwasser geht an der Luft nicht fort. Das oben erwähnte *Chloroplatinat*, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 4C_2H_5OH$, verliert an der Luft theilweise seinen Krystallalkohol, indem es dabei orangefarbig wird. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_9NO_2 . HCl . H_2O$, bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Pulver. Sämmtliche *Metallsalze* sind sehr leicht löslich. Eisenvitriol erzeugt eine rothgelbe Färbung. Durch Zersetzen des Chloroplatinats dieser Säure mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrates mit Aetzkalk und Destilliren resultirte *α-γ-Lutidin* [1]) (Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes und Pikrates 129° resp. 177 bis 179°). Hiernach ist die vorliegende *Dimethylpyridinmonocarbonsäure* (*Lutidinmonocarbonsäure*) als *α-γ-Dimethylpicolinsäure*,

---

[1]) JB. f. 1885, 823, 826.

$N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=]$, aufzufassen. Beim symmetrischen Collidin wird also zuerst das in der α-Stellung befindliche Methyl in Carboxyl verwandelt. — Leitet man in eine ätherische Lösung von *Dihydroïsopropyllutidindicarbonsäureäther* [1]) anhaltend trockenes Salzsäuregas ein, so geht bei Zusatz von Wasser in dieses *Lutidindicarbonsäureäther*, $C_5HN(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$ [1]), über. — Das symmetrische *Parvolin*, $N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CH_3)=]$ [2]) (Siedepunkt 182°), ergab bei der Oxydation in der für das Collidin beschriebenen Weise, aber unter Anwendung von entsprechend mehr übermangansaurem Kalium (4 Mol.), und bei analoger weiterer Verarbeitung das *Chloroplatinat*, $[C_5H_2N(C_2H_5)(CH_3)(COOH).HCl]_2.PtCl_4$, einer *Methyläthylpyridinmonocarbonsäure* in schönen rothen Krystallen. Letztere wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und abgeschlämmt, wonach sie bei 194 bis 195° unter Zersetzung schmolzen. Der Säure selbst legt Altar die Constitution $N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(C_2H_5)=CH-C(CO_2H)=]$ bei. — Wenn *β-Collidin* mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge Kaliumpermanganat erwärmt und das Filtrat nach ziemlich starkem Eindampfen vorsichtig mit Salzsäure versetzt wird, so fällt im Wesentlichen eine *Picolindicarbonsäure*, $C_5H_2N(CH_3)(CO_2H)_2$, aus. Zur Reinigung wird die Säure in möglichst wenig Ammoniak gelöst und in das zum Kochen erhitzte Filtrat Salzsäure eingegossen, bis ein dauernder Niederschlag resultirt. Man wiederholt dieses Verfahren, bis der Niederschlag bei 274° schmilzt. Die so erhaltene Säure bildet ein glänzendweifses, krystallinisches Pulver, welches bei 274° unter Zersetzung schmilzt, sich kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leichter in Ammoniak und Säuren löst. Quecksilberoxyd- und -oxydulsalze, Blei- und Zinnsalze geben weifse Niederschläge. Das *Bleisalz* wird allmählich krystallinisch. Das *Zinnsalz* löst sich im Ueberschusse der Zinnsalzlösung auf. Das *Silbersalz* färbt sich am Lichte roth. Eisenoxydulsalze rufen eine gelbrothe Färbung, Eisenoxydsalze eine braunrothe, gallertartige Fällung hervor. Das *Baryumsalz*,

---

[1]) Engelmann, JB. f. 1885, 1359. — [2]) Daselbst S. 1358.

$C_8H_5BaNO_4 . 2 H_2O$, wurde durch Abdampfen seiner Lösung als amorphe weifse Masse erhalten, die sehr hygroskopisch war. Das *Calciumsalz* besitzt je nach den Bedingungen seiner Darstellung einen wechselnden Wassergehalt und gleichzeitig einen verschiedenen Habitus. Beim Abdampfen der Lösungen resultirt das *amorphe Salz*, $C_8H_5CaNO_4 . 6 H_2O$. Das *krystallisirte Salz* ergiebt sich in zwei Modificationen. Das *Kupfersalz*, $(C_8H_5CuNO_4)_2 . 7H_2O$, scheidet sich aus der noch schwach sauren Lösung der Säure in Ammoniak auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in sehr geringem Ueberschusse in bläulichgrünen, kaum in Wasser löslichen, warzenförmigen Krystallen aus. Es ist sehr hygroskopisch. — Wird das symmetrische *Parvolin* in genau derselben Weise, wie soeben für das β-Collidin angegeben wurde, mit der zur Bildung einer Dicarbonsäure erforderlichen Menge übermangansaurem Kalium oxydirt, so resultirt wiederum die soeben beschriebene *Picolindicarbonsäure.* Das *krystallisirte Calciumsalz* der letzteren bildet entweder feine Nadeln oder derbe Prismen mit 4 Mol. Krystallwasser. In Folge ihrer Bildungsweise aus Collidin, $N{\equiv}[-C(CH_3){=}CH-C(CH_3){=}CH-C(CH_3){=}]$, und aus Parvolin, $N{\equiv}[-C(CH_3){=}CH-C(C_2H_5){=}CH-C(CH_3){=}]$, mufs die Säure die Formel $N{\equiv}[-C(CO_2H){=}CH-C(CO_2H){=}CH-C(CH_3){=}]$ einer *α-Methyllutidinsäure* haben. — Das beschriebene Verhalten des Collidins und des Parvolins bei der Oxydation zeigt, dafs in beiden zuerst das in α-Stellung befindliche Methyl in Carboxyl verwandelt wird und dann erst das in der γ-Position befindliche Radical. Hieraus folgt, dafs bei der Oxydation von *$\alpha\gamma\alpha_1$-Trialkylpyridinen*, unabhängig von der Natur der Alkoholradicale, die erste Carboxylgruppe an der α-, die zweite an der γ-Stellung gebildet wird, so dafs das in der α_1-Stellung befindliche Radical am längsten verschont bleibt. — Die nach Böttinger's[1]) Angaben aus *Brenztraubensäure* und alkoholischem Ammoniak neuerdings von Altar dargestellte sogenannte *Uvitoninsäure* zeigte in vielfacher Hinsicht Eigenschaften, die von Böttinger's Angaben abwichen. Sie erwies sich als völlig identisch mit der vorstehend

---

[1]) JB. f. 1877, 702; f. 1880, 820; f. 1881, 752.

beschriebenen *α-Methyllutidinsäure*. Macht man eine Lösung der letzteren schwach ammoniakalisch und setzt essigsaures Kupfer in geringem Ueberschusse hinzu, so fällt ein amorphes *basisches Kupfersalz*, $(C_8H_5NO_4CuOH)_2Cu \cdot 9H_2O$, aus. Das aus der *Uvitoninsäure* (*α-Methyllutidinsäure*) auf übliche Weise gewonnene *Picolin* erwies sich, wie zu erwarten stand, als die *α*-Base [1]. Die von Böttinger aus der Uvitoninsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnene *Picolinmonocarbonsäure* [2] hat hiernach die Zusammensetzung einer *α-Methylisonicotinsäure*, $N\equiv[-C(CH_3)=CH-C(CO_2H)=CH-CH=]$.

M. Dennstedt und J. Zimmermann [3] untersuchten die Einwirkung von Acetylchlorid auf *Pyridin*. Als Sie letzteres mit etwa 3 Vol. Acetanhydrid und essigsaurem Natrium in geschlossenem Rohre fünf Stunden hindurch auf 220 bis 230° erhitzten, resultirten unter starker Verharzung geringe Mengen einer in feinen Nadeln krystallisirenden *Substanz*, welche einstweilen nicht identificirt wurde. — Pyridin und *Acetylchlorid* liefern unter heftiger Reaction und partieller Verharzung eine dunkle krystallinische Masse. Wendet man viel Aether als Verdünnungsmittel an, so ergeben sich weiſse Nadeln, die sich im Exsiccator unzersetzt aufbewahren lassen, an der Luft aber bald Feuchtigkeit aufnehmen und in Pyridin und Essigsäure zerfallen. Das offenbar nur eine Additionsverbindung vorstellende Product siedet unzersetzt bei 214 bis 219° und verträgt starkes Erhitzen in geschlossenen Gefäſsen. Versetzt man dagegen Pyridin (je 10 g), ohne auf die eintretende starke Selbsterhitzung Rücksicht zu nehmen, mit kleinen Portionen Chloracetyl (etwa 1 Vol.), bis keine Reaction mehr erfolgt, so resultirt eine zähe, fast schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man nimmt mit Wasser auf, säuert. mit verdünnter Schwefelsäure stark an und erschöpft mit Aether. Der krystallinisch erstarrte Verdunstungsrückstand des letzteren wurde mit wenig Wasser der Destillation im Dampfstrome unterworfen, die über-

---

[1] Lange, JB. f. 1885, 817. — [2] JB. f. 1880, 821; f. 1881, 752; f. 1884, 639. — [3] Ber. 1886, 75.

gegangene Krystallmasse aus heifsem Wasser umkrystallisirt oder sublimirt. Die Verbindung erwies sich als *Dehydracetsäure* (Schmelzpunkt 108 bis 109°, Siedepunkt etwa 269° [1]). Nach Dennstedt und Zimmermann betheiligt sich das Pyridin bei der Bildung der Säure nur insofern, als es salzsäureentziehend wirkt und entsteht die Säure allein aus dem Acetylchlorid nach der Gleichung $4 C_2H_3OCl = C_8H_8O_4 + 4 HCl$. Indessen gelang es Ihnen nicht, aus dem Acetylchlorid mittelst Leiten in Dampfform durch verschieden stark erhitzte Glas- oder Eisenröhren, sowie durch Erhitzen in geschlossenem Rohre für sich oder mit Bleioxyd Dehydracetsäure zu gewinnen. Dafs das Pyridin beim Entstehen der letzteren nicht direct in Wirkung tritt, ergiebt sich daraus, dafs weder freier Stickstoff noch auch Ammoniak oder eine andere Stickstoffverbindung abgespalten wird, sondern dafs das Pyridin fast vollständig wiedergewonnen werden kann. Ferner entstand bei Ersatz des Pyridins durch *Picolin* nicht eine homologe Dehydracetsäure, sondern letztere selbst. 100 g Pyridin ergaben mit der entsprechenden Menge Acetylchlorid etwa 6 g reine Dehydracetsäure, so dafs letztere in dieser Weise bequem dargestellt werden könnte.

A. Feer und W. Königs [2]) machten eine ergänzende Mittheilung über das 1-*Oxypyridin* [3]). Dieselben hatten früher [3]) durch Oxydation von *Amidocarbostyrilmethyläther* mit übermangansaurem Kalium eine *Säure* (Methoxychinolinsäure) erhalten, die beim Erhitzen mit Salzsäure Chlormethyl und eine Säure von den Eigenschaften und dem Verhalten der *Oxychinolinsäure* lieferte, welche Königs und Körner [4]) aus Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali gewonnen hatten. Zur Bestätigung der Identität jener *Oxypyridindicarbansäure* aus Amidocarbostyrilmethyläther mit der Oxychinolinsäure wurde jetzt das saure Silbersalz der ersteren, ebenso wie früher dasjenige der letzteren [5]), der trockenen Destillation unterworfen, wobei ebenfalls das *Oxypyridin* (Schmelzpunkt 106°) von Königs und Geigy [6]) resultirte. Aus letzterem wurde das

[1]) JB. f. 1876, 572. — [2]) Ber. 1886, 2432. — [3]) JB. f. 1885, 993. — [4]) JB. f. 1883, 1214. — [5]) JB. f. 1884, 642. — [6]) Daselbst; vgl. auch dort S. 1155.

Dibromoxypyridin [1]) vom Schmelzpunkt 206° gewonnen. Die zuletzt erwähnte Bildungsweise dieses Oxypyridins oder „*Pyridons*" beweist mit Sicherheit, dafs in ihm der Sauerstoff dieselbe relative Stellung 1 zum Stickstoff einnimmt wie im Carbostyril, d. h dafs er an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die ausführlichen Angaben E. Palla's [2]) über die Krystallform des *Dioxypyridinmonoäthyläthers*, $C_5H_3N(OH, OC_2H_5)$, und seines *Chloroplatinates* weichen in einigen Punkten von den früheren [3]) Mittheilungen Desselben ab. Die Flächen an den Krystallen des Aethers hatten die folgenden Indices: $(100)\infty\bar{P}\infty$, $(010)\infty\breve{P}\infty$, $(021)2\breve{P}'\infty$, $(111)\,P'$, $(\bar{4}34)'\bar{P}\frac{4}{3}$ und $(5\bar{4}5)'\bar{P}\frac{5}{4}$. $a:b:c$ war $= 0{,}9571 : 1 : 0{,}9826$, $\alpha = 93^0 01'$, $\beta = 88^0 30'$ und $\gamma = 90^0 29'$. — Die Krystalle des *Chloroplatinates* [3]) wiesen die folgenden Winkel auf [4]): $(100):(001) = 89^0 53'$, $(100):(\bar{1}02) = 111^0 56'$, $(100):(\bar{1}\bar{1}0) = 53^0 36'$ und $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}02) = 108^0 37'$.

E. Palla [5]) hat die Krystallform des *Chloroplatinates* des *Dioxypyridindiäthyläthers* näher [6]) bestimmt. An den gelbrothen, spiefsförmigen Krystallen waren nur die Flächen (100) und (001) entwickelt, sowie ferner deren parallele Gegenflächen. Die Neigungen derselben gegen einander betrugen im Mittel 74° 43'. Das System ist das asymmetrische.

C. F. Roth und O. Lange [7]) veröffentlichten eine Abhandlung über *$\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin* [8]) und die zugehörige *$\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure* [8]). Diese Verbindungen sind völlig identisch mit Epstein's [9]) *Lutidin* aus Zimmtaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak [10]), sowie mit des Letzteren vermeintlicher *Isocinchomeronsäure*. Die nach den Angaben von Ladenburg und Roth [8]) sowie von Epstein erhaltenen identischen Lutidine siedeten bei 142° resp. 142 bis 143° und hatten, bezogen auf Wasser von 0°, die resp. specifischen Gewichte 0,9424 und 0,9420. — Das aus Thieröl erhaltene Lutidin ($\alpha\alpha'$-Dimethylpyridin [8]) ergiebt in

[1]) JB. f. 1884, 642, 1155. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 60. — [3]) JB. f. 1885, 813. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 61. — [5]) Daselbst 59. — [6]) JB. f. 1885, 811. — [7]) Ber. 1886, 786. — [8]) JB. 1885, 823. — [9]) Daselbst 820. — [10]) Epstein, JB. f. 1885, 1358 ff.; woselbst statt Ebstein zu lesen ist: Epstein.



salzsaurer Lösung mit Goldchlorid einen krystallinischen, leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser löslichen Niederschlag des *Chloraurats*, $C_7H_9N.HCl.AuCl_3$. Dieses krystallisirt in hellgelben, matten, langen Nadeln, zersetzt sich in saurer Lösung nicht leicht und schmilzt unter siedendem Wasser theilweise. Angesäuertes Wasser nimmt es leichter als reines auf. Das Salz erweicht bei 121° und ist bei 124,5° geschmolzen. (Epstein gab 122 bis 128° an.) Aus einer salzsauren Lösung des Lutidins scheidet Platinchlorid nach einiger Zeit das *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, in stark lichtbrechenden, orangerothen, kleinen Krystallen ab. Dieses löst sich nicht schwer in kaltem, noch leichter in heifsem Wasser, namentlich wenn letzteres viel Salzsäure enthält. Das Salz ist krystallwasserfrei und schmilzt bei 208°. Nach Kalkowsky ist das Krystallsystem das monosymmetrische; $a : b : c = 0,8921 : 1 : 0,6601$, $\beta = 81^{0}54'30''$. Die beobachteten Combinationen waren (100) $\infty P \infty$, (110) ∞P, (010) $\infty P \infty$, (001) $0P$, ($\bar{1}$01) $P \infty$, (121) — $2P2$ und ($\bar{1}$21) $2P2$, die Fundamentalwinkel (121):($\bar{1}$21) = 48° 19', (100):(121) = 61° 45' 30'' und ($\bar{1}$21):($\bar{1}$01) = 48° 28'. Nach Groth ist dieses Salz isomorph mit dem 1 Mol. Wasser enthaltenden *Chloroplatinat* des synthetischen *β-Picolins* von Baeyer[1]) aus Acroleïnammoniak. Aus einer schwach salzsauren Lösung des Lutidins ($\alpha\alpha'$-Dimethylpyridins) fällt das *Pikrat* als gelber, glänzender Krystallbrei von zarten Blättchen aus. Das umkrystallisirte Salz schmilzt bei 159°, löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. — Die Salze des synthetischen Lutidins (vgl. bei Epstein a. a. O.) fanden Dieselben denjenigen der Base aus Thieröl völlig gleich. Das *Platindoppelsalz* schmolz ebenfalls bei 208°, während Epstein 215 bis 216° angab, das *Quecksilberdoppelsalz* bei 186° (vgl. Ladenburg und Roth[2]), das *Pikrat* entsprechend Epstein's Angabe bei 161°. Bei der Epstein'schen Methode zur synthetischen Darstellung der Base tritt *Diphenyl* (Schmelzpunkt 70,5°) auf. — Die Oxydation der beiden identischen Lutidine mit Kaliumpermanganat verlief in glatter, durchaus analoger Weise. Aus

---

[1]) JB. f. 1869, 706; f. 1885, 819. — [2]) JB. f. 1885, 822.

dem Filtrate von den Manganoxyden wurde die entstandene Säure als Silbersalz abgeschieden und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Silbersalz eignet sich zu diesem Zwecke besser als das von Epstein (a. a. O.) verwendete Bleisalz, weil letzteres im Ueberschusse des Fällmittels löslich ist und durch Schwefelwasserstoff erst nach mehreren Tagen zerlegt wird. Das nur mäfsig stark eingeengte Filtrat vom Schwefelsilber lieferte in 24 Stunden sehr lange, zarte, silberglänzende, verfilzte Nadeln in sehr geringer Menge. Bei starkem Einengen der Mutterlauge ergiebt sich eine zweite Modification der Säure in glänzenden, harten, blätterigen Prismen, wie Ladenburg und Roth[1]) schon früher constatirten. Hantzsch[2]) bezeichnete später diese Erscheinung als sehr charakteristisch für die $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure[3]). Die erste Modification ist leichter als die zweite in heifsem und kaltem Wasser löslich. Löst man jene in wenig heifsem Wasser, so krystallisirt aus der erkalteten Lösung bald die zweite Modification aus. Wird dagegen letztere in relativ viel Wasser aufgenommen, so scheidet sich bei längerem Stehen die erstere Modification aus. Beide Arten der Säure, sowohl aus Thieröllutidin wie aus der synthetischen Base, schmolzen bei 226°, während Epstein (a. a. O.) 236° angegeben hatte. Die Reactionen der $\alpha\alpha'$-Pyridindicarbonsäure stimmten mit den Aussagen des Letzteren völlig überein.

A. Ladenburg und C. F. Roth[4]) machten eine Berichtigung zu Ihrer[5]) Mittheilung über ein *drittes Lutidin* aus der Fraction 174 bis 176° der *Thierölbasen.* Die angewandten Basen enthielten nämlich Anilin, was früher nicht erkannt worden war. Die früheren Angaben Derselben über die Eigenschaften jenes Lutidins sind somit neuerdings auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

F. Canzoneri und G. Spica[6]) gelangten zur Synthese eines *Oxyäthyllutidins.* — Sie haben neuerdings[7]) *Acetessigäther* mit Chlorzinkammoniak fünf Stunden lang in geschlossenen Röhren auf

---

[1]) JB. f. 1885, 821. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — [3]) Vgl. über diese Säure auch bei Weidel und Hertzig, JB. f. 1885, 1421. — [4]) Ber. 1886, 2586. — [5]) JB. f. 1885, 825. — [6]) Gazz. chim. ital. **16**, 449. — [7]) JB. f. 1884, 1119; f. 1885, 1684.

100° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung erwärmt, sodann mit Aether ausgezogen, letzterer mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, die resultirende salzsaure wässerige Lösung mit Soda neutralisirt, mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt. Der braune ölige Destillationsrückstand ergab durch wiederholtes Lösen in verdünnter Essigsäure und Abscheiden mit Alkalilauge, Trocknen über Aetzkali und Destillation, sowie nochmaliges vierstündiges Erhitzen der bei 240 bis 290° übergehenden Antheile mit Chlorzink in geschlossenem Rohre auf 105 bis 110° und Wiederholen der oben angegebenen Behandlung ein fast ausschliefslich von 240 bis 250° übergehendes basisches Oel. Die bei 245 bis 247° siedende Hauptfraction des letzteren stellte das *Oxyäthyllutidin*, $N\equiv[-C(OC_2H_5)=CH-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=]$, vor. Dieses bildet eine hellgelbe Flüssigkeit von starkem Pyridingeruch und von bitterem und stechendem Geschmack. Das *Chlorhydrat* sowie das *Chloroplatinat* sind sehr leicht löslich und syrupös. Sie zersetzen sich schon in ihren Lösungen merklich. Beim Kochen der Base mit sehr starker Kalilauge wird Alkohol abgespalten und eine weifse, in Säuren lösliche, noch nicht untersuchte *Substanz* abgeschieden. Das Oxyäthyllutidin entsteht bei obigem Processe im Sinne der Gleichung $2CH_3CO-CH_2-CO_2C_2H_5 + NH_3 = C_9H_{13}NO + CO_2 + C_2H_5OH + 2H_2O$. — Dieselben haben abermals[1]) genau nach der früheren Methode *Acetessigäther* auf *Formamid* in Gegenwart von Chlorzink einwirken lassen, ohne aber dabei die früher beschriebene, bei 77° schmelzende *Base*[2]) erhalten zu können. Der Hauptheil des basischen Rohproductes siedete bei 260 bis 270°. Aus diesem Theile und der Fraction (250 bis 260°) liefs sich durch abermalige fractionirte Destillation nichts Erstarrendes gewinnen. Die schliefslich resultirende Hauptfraction (250 bis 255°) bildete eine gelbe, zur gleichen Zeit eigenthümlich ätherartig und basisch riechende Flüssigkeit, deren Analyse nur annähernd zur Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ des *Lutidinmonocarbonsäure-Aethyläthers*[1]),

---

[1]) JB. f. 1884, 1118. — [2]) Daselbst S. 1119; JB. f. 1885, 1684.

$N=[-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-CH-CH=C(CH_3)-]$, stimmte. Letzterer ist isomer mit dem von Michael[1]) entdeckten Körper.

C. F. Roth[2]) machte Mittheilungen über *Pyridincondensation.* Beim langsamen Hindurchleiten von Pyridin durch rothglühende Glasröhren resultirt neben Kohle und gasigen Producten, worunter sich Cyan befindet, ein dickflüssiges, schwarzbraunes Oel von eigenthümlichem Geruch. Die im Vacuum unter 35 mm Druck bei 240 bis 250° übergegangene mittlere Fraction des Oeles, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löst, bildet mit Mineralsäuren schwer krystallisirende, sehr leicht lösliche Salze. Die Base geht mit Wasserdampf nur schwer über. Das schwarzbraune Gemisch derselben mit starker Salzsäure ergiebt, namentlich bei grofsem Ueberschusse an letzterer, die krystallinische Abscheidung eines Chlorhydrats. Dasselbe wurde mit absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus Wasser unter Verdunsten im Vacuum umkrystallisirt. Die wässerige Lösung der glänzenden hygroskopischen Nadeln reagirte sauer und färbte eingetauchtes Fliefspapier rasch hochroth. Das Salz erwies sich als das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_8N_2 . 2HCl$, eines *Dipyridyls.* Dasselbe färbt sich gegen 190°, sintert bei 200° zusammen und wird schwarz unter Sublimation. Das Salz ergiebt schon bei 100° deutlich den Geruch der Base. Das *Sulfat* aus der Rohbase war stark zerfliefslich. Mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid erzeugt die Lösung des Chlorhydrats der Rohbase schmutzig aussehende *Doppelsalze.* Zur Reinigung der Base wurde entweder das sehr schwer in heifsem salzsäurehaltigem Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure lösliche Chloroplatinat der Rohbase aus letzterer Säure umkrystallisirt, oder es wurde die Rohbase einige Zeit lang mit Wasserdämpfen behandelt, sodann in das *Platindoppelsalz*, $C_{10}H_8N_2 . 2HCl . PtCl_4$, verwandelt, welches sich alsdann direct rein und hellgelb zeigte. Nach Zerlegen dieses letzteren ging die Base aus alkalischer Lösung in Aether über und hinterblieb bei dessen Verdunstung als hellgelbes, dick-

[1]) JB. f. 1885, 826. — [2]) Ber. 1886, 360.

flüssiges Oel. Erst beim Erwärmen derselben tritt ein angenehmer aromatischer Geruch auf. Dieses fragliche *Dipyridyl*, $C_{10}H_8N_2$, siedet bei 280 bis 282°; dessen in Wasser und Alkohol nicht schwer lösliche *Pikrat* fällt aus schwach salzsaurer Lösung der Base als krystallinischer Niederschlag aus. Letzteres erscheint aus heifsem, absolutem Alkohol in feinen, verfilzten, matten, hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°, die bei 100° nicht den Geruch der Base zeigen. — Die Identificirung dieses Dipyridyls steht noch aus.

Amine der aromatischen Reihe.

G. Bender[1]) hat *substituirte Chlorstickstoffe* dargestellt. Er erhielt aus der von Ihm[2]) aus Anhydro-o-amidophenylkohlensäure gewonnenen *Verbindung* $C_6H_4=[-NH-,-O-]=CO$ mit Hülfe von Chlorkalk und Salzsäure grofse Mengen in Wasser unlöslicher, farbloser, leicht zersetzlicher Nädelchen von der Zusammensetzung $C_7H_3NO_2Cl_2$. In dieser *Verbindung* ist das eine Chloratom sehr beweglich, weshalb es an dem Stickstoff gelagert sein mufs. Das zweite Chloratom ist sehr fest gebunden und befindet sich im aromatischen Kerne. Die Substanz oxydirt Hydrochinon in gelinder Wärme zu Chinon. Alkalien, Alkohol, Anilin oder Salzsäure spalten das eine Chloratom ab, indem ein Wasserstoffatom eingeführt wird. Dabei entsteht die *Verbindung* $C_6H_3Cl=[-NH-, -O-]=CO$ vom Schmelzpunkt 196°. — Ferner ergab eine concentrirte Lösung von *Acetanilid* in Wasser mit überschüssiger Essigsäure und so viel concentrirter Chlorkalklösung, wie zur völligen Ausfällung nöthig war, unter geringer Erwärmung farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche Nädelchen der *Verbindung* $C_6H_5NCl(COCH_3)$. Dieselbe gleicht im Verhalten der vorigen. Sie schmilzt unzersetzt bei 91° und erscheint aus

---

[1]) Ber. 1886, 2272. — [2]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther).

sehr schwacher Essigsäure in schönen Krystallen. Bei 172⁰ wird sie gelb, dann rasch dunkel und wandelt sich unter heftigem Aufwallen fast glatt in *p-Monochloracetanilid* (Schmelzp. 172⁰) um. Dieselbe Reaction wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte leicht bewirkt. In einer Lösung in heifsem Alkohol geht sehr rasch die gleiche Umwandlung vor sich. Dabei erfolgen leicht Explosionen. Wasser wirkt beim Kochen nicht ein, ruft aber nach längerem Erhitzen unter Druck auf 100⁰ die gleiche Umlagerung hervor. Alkalien oder Aminbasen, letztere unter Uebergang in gechlorte Amine, bewirken leicht die Ersetzung von einem Atom Chlor durch Wasserstoff. So erzeugte *p-Mononitroanilin* Acetanilid neben *o-Monochlor-p-nitroanilin* (Schmelzpunkt 106⁰). Letzteres läfst sich sehr bequem rein gewinnen, wenn man das Reactionsproduct mit Wasser ausfällt und den Niederschlag aus solchem umkrystallisirt. Kalter Acetessigäther nimmt jenes *gechlorte Acetanilid* leicht auf, aber bald darauf erfolgt eine starke Erwärmung und es entsteht Acetanilid, jedenfalls neben Chloracetessigäther. — Der in analoger Weise aus *Succinimid* erhaltene *Körper* $ClN=[-CO-CH_2-CH_2-CO-]$ erscheint aus kochendem Benzol in grofsen, farblosen, bei 148⁰ unzersetzt schmelzenden Krystallen. Derselbe liefert mit Salzsäure, Alkalien u. s. w. sehr leicht wieder Succinimid. — Aus *Benzamid* entsteht die bei 116⁰ schmelzende *Verbindung* $C_6H_5CONHCl$, welche aus Wasser in langen, farblosen Prismen krystallisirt. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine kalte concentrirte Lösung von Benzamid, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, mit etwas concentrirter Chlorkalklösung, nimmt das ausfallende Oel mit Aether auf, fügt wieder Chlorkalklösung hinzu, zieht mit Aether aus und fährt so fort, bis nichts mehr gefällt wird. Die ätherische Lösung ergiebt beim Verdunsten ein Oel, das bald zu krystallisiren beginnt. Ein den Krystallen beigemengtes Oel hat einen heftig die Augen reizenden Geruch. Die feste Substanz wird durch überschüssigen Chlorkalk leicht zerstört. — In allen hier besprochenen Verbindungen wird bei Einwirkung von Aminen das Chlor durch Wasserstoff, nicht durch einen Aminrest ersetzt.

C. L. Jackson und J. F. Wing[1]) bewirkten die directe Umwandlung *aromatischer Sulfosäuren* in die entsprechenden *Amidoverbindungen* mit Hülfe von *Natriumamid.* — Um aus *benzolsulfosaurem Kalium Anilin* zu erhalten, reibt man zweckmäfsig ersteres mit nahezu der theoretischen Menge Natriumamid zusammen und erhitzt vorsichtig. Zur Isolirung des Anilins destillirt man sodann mit Wasserdampf, welcher auch Diphenylamin mit fortführt. Das Auftreten des letzteren spricht dafür, dafs in dem benutzten Natriumamid auch die Verbindung Na_2NH neben $NaNH_2$ vorhanden gewesen sei. — Wird *benzoldisulfosaures Kalium* mit Natriumamid erhitzt, das Product in Wasser gelöst und mit Aether ausgezogen, so erhält man anscheinend *m-Phenylendiamin.* Die beschriebene Reaction liefert eine ausgezeichnete Methode zur directen Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in die Amine. — Mit einer Auflösung von *Tribromanilin* in Toluol giebt Natriumamid in der Kälte eine intensive Purpurfarbe.

A. Michael[2]) bedient sich der *Citraconsäure* für die Erkennung und Trennung *primärer* von *secundären* und *tertiären aromatischen Aminen.* Während nämlich nach Gottlieb[3]) citraconsaures Monoäthylanilin Erhitzen bis zum Schmelzen verträgt, ohne sich dabei zu zersetzen, ergiebt sich beim Erhitzen der wässerigen Lösungen solcher primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit 1 Mol. Citraconsäure nach Michael und G. M. Palmer's[4]) Versuchen ein unlösliches Anilid. Selbst schwache Basen, wie *m-Nitroanilin* und *Amidobenzoësäure*, welche keine Acetate erzeugen, geben diese Reaction. Aus Michael's Untersuchungen geht nun hervor, dafs die secundären und tertiären aromatischen Amine niemals unter den letzteren Verhältnissen einen Niederschlag geben, sondern dafs sie, wenn sie überhaupt flüchtig sind, unter den angegebenen Umständen mit dem Wasserdampfe leicht über-

---

[1]) Ber. 1886, 902. — [2]) Daselbst 1390. — [3]) JB. f. 1851, 398. — [4]) Dieser JB. Säuren der Fettreihe (Zusammenhang zwischen Anilidbild. u. der Const. ungesättigter, mehrbasischer, organ. Säuren).

geben. Um mit Hülfe dieses Principes die Unterscheidung und Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Aminen auszuführen, löst man das betreffende Basengemisch in einer wässerigen Citraconsäurelösung, setzt nochmals die gleiche Menge dieser Säure hinzu und kocht so lange am Rückflufskühler, bis kein event. auftretender Niederschlag mehr entsteht. Der letztere würde die primären Basen enthalten. Kocht man das Filtrat ein, so gehen mit den Wasserdämpfen die flüchtigen secundären und tertiären Basen über, welche sich auffangen lassen. Ein Rest dieser letzteren beiden Classen von Basen wird erforderlichen Falls durch neuen Wasserzusatz und abermaliges Einkochen überdestillirt. Sind die betreffenden secundären und tertiären Basen nicht mit Wasserdampf flüchtig, so behandelt man das Gemisch von Aniliden und freien Basen mit verdünnter Salzsäure, welche nur die letzteren aufnimmt. Die aus primären Basen mit Citraconsäure resultirenden Anilide unterscheiden sich von einander scharf durch die Schmelzpunkte, die Krystallform und die Schnelligkeit ihrer Bildung beim Stehen der kalten wässerigen Lösung in Citraconsäure. — Derselbe machte ferner noch einige Bemerkungen über das Verhalten der Essigsäure gegen *Anilin, Mono-* und *Dimethylanilin.* Anilin löst sich in 1 Mol. Essigsäure in der Kälte klar auf. Die Lösung wird bei etwa 30° trübe. Die Trübung nimmt bis gegen 50° zu und wird von da ab wieder schwächer, so dafs die Lösung zuletzt völlig klar erscheint. Beim Abkühlen treten diese Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Bei Zusatz von wenig Wasser zu essigsaurem Anilin resultirt eine saure Lösung neben wenig Oel, welches letztere sich in essigsaurem Anilin löst, und zwar am leichtesten in der Wärme. Derselbe führt diese Erscheinungen auf eine Verunreinigung des Anilins mit einer schwächeren Base zurück. Beim Erhitzen einer klaren Anilinacetatlösumg geht zuerst Anilin, dann anscheinend essigsaures Anilin und zuletzt Essigsäure über. Ebenso verhält sich Anilin gegen alle diejenigen organischen Säuren, mit welchen es unter den angegebenen Umständen keine Anilide liefert. Die Lösungen der Acetate von Mono- und Dimethylanilin, sowie von *Monoäthyl-*

anilin verhalten sich ganz anders, indem sie beim Erwärmen nicht trübe werden und bei Zusatz von wenig Wasser (1 Vol.) fast vollständig in Essigsäure und die freien Basen zerlegt werden. Diese Thatsache kann zur Trennung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen dienen. Man löst das Basengemisch in überschüssigem Eisessig, setzt 3 Vol. Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und filtrirt in der Hitze. Die primären Basen bleiben gelöst, die secundären und tertiären werden abgeschieden. — Einige Versuche über das Verhalten von *Basen der Fettreihe* gegen *Citraconsäure* lehrten, dafs die *sauren Salze* des *Mono-*, *Di-* und *Triäthylamins* beständig sind sowie beim Eindampfen mit Wasser unzersetzt bleiben. Auch *saures citraconsaures Glycin* giebt beim Erhitzen seiner Lösung keinen Niederschlag. *Asparaginsäure* verbindet sich nicht mit organischen Säuren. Zur Darstellung jener Säure erhitzt man am besten Asparagin mit Alkalien bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung und fällt die erkaltete Lösung mit Essigsäure.

A. Kaeswurm [1]) besprach in einer *„Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen mit Aldehyden“* überschriebenen Abhandlung Condensationsproducte des *p-Monochlorbenzaldehyds* mit *secundären aromatischen Aminen*. Zur Darstellung des gechlorten Aldehyds wurde Toluol in Gegenwart von Eisenchlorid im Benzolkerne und dann bei Siedehitze in der Seitenkette chlorirt, das erhaltene und fractionirt destillirte (Siedepunkt 230 bis 235°) p-Chlorbenzalchlorid mit rauchender Schwefelsäure verseift und der resultirende Aldehyd in üblicher Weise gereinigt. Derselbe zeigte die von Jackson und White [2]) angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 47,5°, Siedepunkt 210 bis 213°). — Bei der Vermischung von p-Chlorbenzaldehyd, *Dimethylanilin* und Chlorzink findet nur geringe Temperaturerhöhung statt. Man wendet einen geringen Ueberschufs von Dimethylanilin an und erhitzt vorsichtig im Wasserbade. Nach der Behandlung im Wasserdampfstrome bildete die neue Base (etwa 90 Proc. der theoretischen Ausbeute) eine graue, unter

---

[1]) Ber. 1886, 742. — [2]) JB. f. 1878, 622.

heifsem Wasser schmelzende Masse, welche sich in diesem Zustande als sehr schwer in Alkohol löslich erwies. Sie wurde zunächst aus Benzol oder dessen Homologen, sodann aus Alkohol umkrystallisirt. Derart resultirten farblose, concentrisch gruppirte Nädelchen, ganz ähnlich den Krystallen der Leukobase des gewöhnlichen Bittermandelölgrüns. Es ergaben sich keine physikalischen Isomerien, indem die aus Benzol und aus Alkohol erhaltenen Krystalle den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Die in Frage stehende Base — *Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylmethan*, $C_{23}H_{25}N_2Cl$ — schmilzt unter Grünfärbung bei 142 bis 143°, ist in den Benzolkohlenwasserstoffen sehr leicht, schwerer in Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser löslich. Die farblosen Salze mit Mineralsäuren sind sehr leicht in Wasser löslich. Aus ätherischer Lösung wird die Base durch Oxal- und Pikrinsäure gefällt. Das *Pikrat* ist schön gelbgrün gefärbt. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure ergiebt mit Platinchlorid einen hellgelben, leicht in Wasser löslichen, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{23}H_{25}N_2Cl . 2HCl . PtCl_4$. Wenige Grade oberhalb 105° zersetzt sich dieses *Chloroplatinat* unter Grünfärbung. Zur Ueberführung der vorliegenden Leukobase in die Farbbase — *Tetramethyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylcarbinol*, $C_{23}H_{25}N_2ClO$ — suspendirt man die Base in Wasser, setzt 3 Mol. 25 procentige Schwefelsäure, sowie nach und nach überschüssiges, frisch gefälltes Manganhyperoxyd hinzu und erhitzt auf 40 bis 60°. Sodann wird ausgesalzen, in heifsem Wasser gelöst, die Base durch Alkali abgeschieden, mit Aether aufgenommen, der Auszug mit Aetzkali getrocknet und sich selbst überlassen. Es scheidet sich alsdann die freie Farbbase zunächst in rothbraunen Krystallen aus, die durch häufiges Umkrystallisiren farblos werden und dann an der Luft sich sehr rasch wieder bräunen. Die Base wird leicht von Benzol und Aether aufgenommen und aus der Lösung in ersterem durch Ligroïn gefällt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 144 bis 146°. Das *Chlorzinkdoppelsalz* färbt die Faser stark blaugrün. — Mit *Diäthylanilin* condensirt sich der p-Chlorbenzaldehyd schwieriger als mit Dimethylanilin, weshalb im ersteren Falle auf 110 bis

115° erhitzt wurde. Das Chlorzink wurde hier durch entwässerte Oxalsäure (1 Thl. auf 1 Thl. Diäthylanilin) ersetzt. Die resultirende Leukobase — *Tetraäthyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylmethan*, $C_{27}H_{33}N_2Cl$ — verhielt sich ganz analog der vorigen. Indessen ist jene an der Luft viel beständiger als diese. In Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen stimmen beide Basen überein. Der Schmelzpunkt der neuen, aus Alkohol umkrystallisirten Base liegt bei 110°. Zur Ueberführung der Leuko- in die Farbbase diente die oben angegebene Methode. Die Farbase — *Tetraäthyldiamidodiphenyl-p-chlorphenylcarbinol*, $C_{27}H_{33}N_2ClO$ — erscheint aus Aether in grofsen, glänzenden, schwach rosa gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Sie ist sehr unbeständig. Die Lösungen der freien Base in Aether zeigen genau die complementäre Farbe der Salzlösungen. Das *Chlorzinkdoppelsalz* färbt die Faser in der nämlichen Weise wie dasjenige der obigen Farbbase. — Das Condensationsproduct aus p-Chlorbenzaldehyd und *Diphenylamin* wird von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen. Es wurde behufs der Reingewinnung zunächst mit Ligroïn ausgekocht, sodann in heissem Xylol gelöst. Ein krystallisirtes Product liefs sich indessen nicht erzielen. Die Verbindung ergab mit Chloranil einen blauen *Farbstoff*, ebenso mit Superoxyden. Bittermandelölgrün und Brillantgrün einerseits unterscheiden sich wesentlich im Farbcharakter von den Farbstoffen aus p-Chlorbenzaldehyd und Dimethyl- resp. Diäthylanilin andererseits. Während aber erstere beiden Farbstoffe auch unter einander stark in der Nüance differiren, ist dies bei den letzteren beiden kaum der Fall. — Derselbe stellte ferner noch das Product der Condensation von *p-Mononitrobenzaldehyd* und *Diäthylanilin* in Gegenwart von Oxalsäure bei 100° dar. Das durch Wasserdampf von überschüssigem Diäthylanilin befreite Reactionsproduct lag in fast theoretischer Ausbeute vor. Dasselbe — *Tetraäthyldiamidodiphenyl-p-nitrophenylmethan*, $C_{27}H_{33}N_3O_2$ — erscheint aus Alkohol in derben, bei 113° schmelzenden, sehr luftbeständigen Nadeln. Aus verdünnter alkoholischer Lösung erhaltene grofse, rothbraune, monokline Tafeln zeigten nach Haushofer die Com-

binationen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ und $0P'$, mit vorwaltendem Orthopinakoïd. Die Krystalle hatten fast rhombischen Habitus. Die Oxydation der Leukobase mit *Chloranil* in alkoholischer Lösung ergab einen schön gelbgrünen *Farbstoff*. Auch Superoxyde erzeugten diesen; indessen fand in letzterem Falle schon bei 40° eine erhebliche Zerstörung desselben unter Formaldehydbildung statt. Löst man die p-Nitroleukobase in verdünnter Salzsäure und reducirt bei 60 bis 70° mit Zinkstaub, so fällt Alkali aus dem Filtrate das an sich rein weiſse, aber an der Luft rasch blauroth werdende *Tetraäthylparaleukanilin*, $C_{27}H_{35}N_3$. Nimmt man dasselbe mit Aether auf und krystallisirt dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol um, so resultirt die Base in schwach bräunlich gefärbten, aus concentrisch gruppirten, feinen Nadeln bestehenden Warzen vom Schmelzpunkt 118°. Die Verbindung wird an der Luft sehr leicht oxydirt. Aus dem *Acetylderivat* entsteht bei der Oxydation ein grüner *Farbstoff*, das *Paraacetamidomalachitgrün*. Die Lösung der Base des letzteren fluorescirt stark. Das *Chlorzinkdoppelsalz* des *oxydirten* Tetraäthylparaleukanilins färbt die Faser sehr schön und rein violett.

O. Fischer und E. Hepp[1]) machten Mittheilungen über *aromatische Nitrosoamine*, speciell über die molekulare Umlagerung derselben unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure. — *Methylphenylnitrosoanilin*, $C_6H_5N(CH_3, NO)$, liefert mit alkoholischer Salzsäure *p-Nitrosomethylanilin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(CH_3)$. Zur Darstellung des letzteren löst man Methylphenylnitrosamin in 2 Thln. Aether und fügt 4 Thle. mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigten absoluten Alkohols hinzu. Die dunkelorange gefärbte Lösung erwärmt sich nach einiger Zeit, und es scheidet sich in kleinen gelben Nadeln das *salzsaure p-Nitrosomethylanilin* aus. Der Krystallbrei wird abgesaugt und mit Aetheralkohol gewaschen. Das reine trockene Salz ist beständig, während sich die Lösung verändert und ebenso auch das nicht ganz reine trockene Salz. Aus der mäſsig concentrirten Lösung des Chlorhydrats in Wasser fällt Soda oder Ammoniak das freie Nitrosoanilin in schönen, gelb-

---

[1]) Ber. 1886, 2991.

grünen, bei 118° schmelzenden Blättern aus. Krystallisirt man es aus sehr verdünnter wässeriger Lösung, so erscheint es in grofsen, stahlblauen, prismatischen Krystallen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn und Wasser. Beim Erhitzen mit Natronlauge liefert der Körper p-Nitrosophenol und Monomethylanilin. Derselbe löst sich leicht in kalter verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Bei der Reduction entsteht *Monomethyl-p-phenylendiamin*. Wie die anderen secundären Basen giebt das p-Nitrosomethylanilin mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Zur Darstellung des letzteren wird eine salzsaure Lösung jenes Nitrosoamins mit salpetrigsaurem Natrium versetzt. Die Lösung färbt sich zunächst roth und scheidet später das *p-Nitrosomethylphenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$, in schwach gelblichen Flocken aus. Letzteres erscheint aus seiner alkoholischen Lösung in warzenförmig gruppirten, bei 101° schmelzenden Krystallen. Diese Verbindung liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 das bei 104° schmelzende *p-Nitromethylphenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}(CH_3, NO)$, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Dieses Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von *Methylphenylnitrosoamin* mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,34. Die beiden hier besprochenen Nitrosoamine geben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. — Das *p-Nitrosomethylanilin* läfst sich auch direct aus Monomethylanilin gewinnen. Man löst letzteres zu diesem Zwecke in alkoholischer Salzsäure und setzt in der Kälte eine sehr concentrirte Lösung von 1 Mol. Natriumnitrit hinzu. Bei längerem Stehen fallen Chlornatrium, salzsaures p-Nitrosomethylanilin und als Hauptproduct salzsaures p-Nitrosomethylphenylnitrosoamin aus. Hieraus folgt, dafs das Methylphenylnitrosoamin weniger beständig ist, als das p-Nitrosomethylphenylnitrosamin. — *p-Nitrosoäthylanilin*, $C_6H_4(NO)_{[4]}NH_{[1]}(C_2H_5)$, läfst sich in der gleichen Weise wie die entsprechende Methylverbindung darstellen. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_2O.HCl$, bildet stern-

förmig gruppirte Nadeln. Die Base selbst erscheint in grünen, bei 78° schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser lösen, und sich am besten aus Benzol umkrystallisiren lassen. Das bei der Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure aus jenem Nitrosoamin resultirende *Monoäthyl-p-phenylendiamin*, $C_8H_{12}N_2$, bildet ein dickes, bei etwa 270° siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}N_2 . 2HCl$, stellt prächtige, farblose Blättchen vor. Die Base ist unbeständig und färbt sich rasch roth. Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich und ist beständig. Beim Erwärmen des *p-Nitrosoäthylanilins* mit Natronlauge entstehen ziemlich glatt p-Nitrosophenol (70 Proc. der theoretischen Menge) und Aethylamin (80 Proc. der theoretischen Menge). — *p-Nitrosoäthyl-o-toluidin*, $C_9H_{12}N_2O$, erscheint aus Benzol in grünen, bei 140° schmelzenden Blättchen. — *p-Nitrosodiphenylamin*, $C_{12}H_{10}N_2O$, wird aus *Diphenylnitrosoamin* [1]) mittelst Salzsäure und Alkohol erhalten. Das *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{10}N_2O . HCl$, bildet braune bronceglänzende Tafeln oder dunkelrothbraune Nadeln, welche schon beim Contact mit Wasser Salzsäure abgeben und die freie Base liefern. Letztere krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem Flächenschimmer, vom Schmelzpunkt 143°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, welche letztere beim Erwärmen plötzlich in Violett übergeht. Beim Kochen mit Natronlauge liefert die Base glatt p-Nitrosophenol und Anilin. — *Nitrosophenylhydrazin* giebt bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure glatt *Diazobenzolimid*. — *Nitrosobenzylanilin* erzeugt mit alkoholischer Salzsäure ein rothgelbes *Chlorhydrat*, welches mit Wasser, Alkalien oder Säuren grofse Mengen Benzaldehyd ergiebt. Die Reaction scheint hier in complicirterer Weise zu verlaufen.

O. N. Witt [2]) berichtete über die Wechselwirkung von *Acetessigäther* und *aromatischen Diaminen*. *o-Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{2[3,4]}$ (1 Mol.), reagirt mit Acetessigäther (1 Mol.), namentlich beim Erwärmen, unter Austritt von Wasser und Bildung eines nicht näher untersuchten Condensationsproductes.

---

[1]) Witt, JB. f. 1878, 458. — [2]) Ber. 1886, 2977.

Wird letzteres längere Zeit auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf 110 bis 120° erhitzt, so entweicht Essigäther und es resultirt *Aethenyltoluylendiamin* [1]) (Schmelzpunkt 201 bis 202°), $C_7H_6=[-N=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, wie bereits Ladenburg und Rügheimer [2]) angegeben hatten. In einer „Berichtigung" weist Witt [3]) auf letzteren Umstand hin.

V. Meyer und A. W. Warington [4]) berichteten in einer „vorläufigen Mittheilung über *Basen aus Aldoximen*" über das Verhalten des Acetylchlorids gegen ein *Acetoxim*, welches an einem Kohlenstoffatom neben der Isonitrosogruppe ein tertiäres Wasserstoffatom enthält. *Isobutyron* wurde zu dem Ende in das *Acetoxim*, $(CH_3)_2CH-C(=N-OH)-CH(CH_3)_2$, verwandelt, welches ein farbloses, bei 180° siedendes Oel bildet. Letzteres reagirt bei vorsichtigem Operiren glatt mit Acetylchlorid, indem es, wie die meisten Aldoxime, ein *Anhydrid* liefert, welches aber in jenem Falle kein *Nitril*, sondern eine gut charakterisirte *Base*, $(CH_3)_2C-C-CH(CH_3)_2$ (?), ist. Das Product der Reaction enthält

$$\diagdown N \diagup\!\!\diagup$$

das *Chlorhydrat* dieser Base, welches sich in Wasser löst. Die Lösung scheidet auf Zusatz von festem Aetzkali die Base als ein Oel von starkem Alkaloïdgeruch ab. Dieses läfst sich destilliren und auch krystallisirt erhalten. — *Normalbutyron* giebt ein bei 190° kochendes, dem obigen isomeres *Acetoxim*, welches mit Acetylchlorid keine *Base*, sondern einen *Acetyläther* liefert.

C. Dahm und K. Gasiorowski [5]) stellten Condensationsproducte aus *Carbodiimiden* und *o-Diaminen* dar, und zwar aus *Carbodiphenyl-* und *Carbodi-p-tolylimid* mit *o-Toluylendiamin*. — Als Carbodiphenylimid mit o-Toluylendiamin (je 1 Mol.) vier Stunden auf 130 bis 140° erhitzt und die erkaltete Masse in siedendem Benzol gelöst wurde, schied sich *Carbo-o-toluylendiphenyltetraamin*, $C_{20}H_{20}N_4$, beim Erkalten in Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren bei 161° schmolzen und rein weifs waren. Die Constitutionsformel des Körpers ist $C_6H_5NH-C\equiv[-NH-C_7H_6$

---

[1]) Hobrecker, Ber. 1872, 920; Ladenburg, JB. f. 1875, 669. — [2]) JB. f. 1879, 436. — [3]) Ber. 1886, 3299. — [4]) Daselbst 1613. — [5]) Daselbst 3057.

$-NH-,-NH-C_6H_5]$. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man zunächst 1 Mol. Carbodiphenylimid mit 1 Mol. o-Toluylendiamin vier Stunden hindurch auf 130 bis 140° und das Product mit einem weiteren Molekül Carbodiphenylimid nochmals vier Stunden auf obige Temperatur erhitzt. Das Carbo-o-toluylendiphenyltetraamin läfst sich nicht unzersetzt destilliren, sondern verkohlt in hoher Temperatur. Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte leicht, in der Hitze sehr leicht. Kochendes Benzol nimmt es nur schwer auf. In trockenem Zustande sind die Base und ihre krystallisirenden *Salze* an trockener Luft beständig, während sie an feuchter Luft und besonders rasch in Lösungen sich roth färben. Das *Chlorhydrat*, $2C_{20}H_{20}N_4 . 3HCl$, erscheint aus warmer, salzsaurer Lösung der Base in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, die sich ziemlich schwer in reinem und salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether lösen. Das *Sulfat*, $C_{20}H_{20}N_4 . H_2SO_4$, krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in kleinen, weifsen Blättern, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether schwer in der Kälte, leicht in der Wärme auflösen. — Zur Darstellung von *Carbo-o-toluylendi-p-tolyltetraamin*, $C_7H_7NH-C\equiv[-NH-C_7H_7-NH-,-NH-C_7H_7]$, erhitzt man *Carbodi-p-tolylimid* (1 Mol.) mit *o-Toluylendiamin* (1 Mol.) längere Zeit auf 130 bis 140° und kocht die erstarrte Schmelze mit etwas Benzol aus. Das hinterbleibende weifse Pulver ergab beim Krystallisiren aus kochendem Alkohol obigen Körper in kleinen, weifsen, bei 196° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in warmem Alkohol und Aether, sehr schwer in selbst kochendem Benzol lösen. Die *Salze* krystallisiren leicht und sind völlig luftbeständig. Das *Chlorhydrat*, $2C_{22}H_{24}N_4 . 3HCl$, erscheint aus heifser, stark salzsaurer Lösung der Base in kleinen, weifsen, bei 143° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in concentrirter Salzsäure, sehr leicht in Wasser lösen und an der Luft zerfliefsen.

M. Loeb[1]) publicirte über *Amidinderivate*. Die früher[2]) aus 1 Mol. Phosgen und 2 Mol. *Aethenyldiphenyldiamin* ge-

---

[1]) Ber. 1886, 2340. — [2]) JB. f. 1885, 917.

wonnene Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 = CH_3C\equiv[=N(C_6H_4)COCl, -N(C_6H_5)COCl]$ ergiebt sich beim Operiren in niedriger Temperatur in einer Ausbeute bis zu 60 Proc. Uebersteigt die Temperatur bei der Darstellung und Reinigung 60°, so fällt das Ergebnifs erheblich niedriger aus. Kochendes Wasser greift jenes *Chlorid* nicht an. Säuren und Alkalien verwandeln es dagegen in das Amidin zurück. Siedender Alkohol erzeugt mit dem Chloride Carbanilid, Essigäther, Chloräthyl und Kohlensäure, gemäfs der Gleichung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 + 3C_2H_5OH = CO(NHC_6H_5)_2 + CH_3{-}CO_2C_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2$. — Aus dem Chloride läfst sich ein *Aether*, $CH_3C\equiv[=NC_6H_4CO_2C_2H_5, -N(C_6H_5)CO_2C_2H_5]$, erhalten, bei dessen Darstellung jede Erwärmung vermieden werden mufs. Man löst Natrium (2 Atome) in Alkohol und fügt nach dem Erkalten allmählich und unter Abkühlung die alkoholische Lösung des Chlorides (1 Mol.) hinzu. Die vom ausfallenden Kochsalze abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum den Aether, welcher nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether harte, glänzende, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 90,5° bildet. Der Körper ist in alkoholischer Lösung auch in der Kälte wenig beständig. — *Aethenyldiphenyldiamin* reagirt mit *Chlorkohlensäureäther* erst bei 60°. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit resultirte eine halbfeste Masse, die neben Carbanilid geringe Mengen eines in Aether löslichen, nicht krystallisirenden Oeles enthielt. — Wässeriges Ammoniak führt in der Hitze sowohl das Chlorid als den Aether wieder in das Amidin über. Alkoholisches Ammoniak wirkt wie reiner Alkohol. Leitet man durch eine Lösung des Chlorides in Benzol trockenes Ammoniakgas, so fällt Chlorammonium aus und es bleibt Aethenyldiphenyldiamin gelöst. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_{14}H_{14}N_2 + 2NH_4Cl + 2HNCO$. Mit Anilin entstehen in der Hitze Aethenyldiphenyldiamin, salzsaures Anilin und Carbanilid. Die Darstellung des *Harnstoffes* und des *Thioharnstoffes* des Aethenyldiphenyldiamins gelang nicht. Das *cyansaure Salz* dieser Base spaltet schon in kalter wässeriger Lösung Kohlensäure und Ammoniak ab. Das (harzige) *Sulfocyanat* ist

zwar beständiger, lagert sich aber nicht in den Sulfoharnstoff um, sondern giebt oberhalb 100° ein übelriechendes Oel. — Beim Erhitzen des obigen Chlorides auf 150° entwickelt sich reichlich Phosgen und es entsteht wahrscheinlich *Aethenylimidobenzanilid*, $CH_3C \equiv [=NC_6H_4-, -NC_6H_5-]=CO$. Letzterer Körper konnte in Folge continuirlicher Abspaltung von Phenylcyanat nicht isolirt werden. Dagegen gelingt die Darstellung desselben, wenn man eine Lösung von Phosgen in Benzol auf überschüssiges *Aethenyldiphenyldiamin* bei 80° einwirken läfst, oder wenn Phosgengas durch eine siedende Lösung des Diamins in Chloroform geleitet wird. Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol; er krystallisirt namentlich aus letzterem in grofsen, glänzenden, bei 118° schmelzenden Tafeln. Die Verbindung ist identisch mit der früher[1]) beschriebenen, welcher damals der Schmelzpunkt 115,5° und die Formel $CO(C_{14}H_{13}N_2)_2$ beigelegt worden war. Oberhalb ihres Schmelzpunktes bräunt sich die Substanz und entwickelt etwas Isonitril. Verdünnte Salzsäure spaltet sie in der Hitze vollkommen, unter Bildung von Anilin und Phenylcyanat, gemäfs der Gleichung $C_{15}H_{12}N_2O + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCO + C_2H_4O_2$. — Aus dem Reactionsproducte von *Benzenyldiphenyldiamin* mit Phosgen liefs sich keine krystallisirende Substanz isoliren. — Das *Cyananilin*, $(NH=\underset{|}{C}HNC_6H_5)_2$, von Hofmann[2]), welches als *Diphenyloxalamidin* aufgefafst werden kann, giebt mit Phosphen (Chlorkohlenoxyd) einen krystallinischen Körper. — Eine gesättigte ätherische Lösung des *Aethenyldiphenyldiamins* färbt sich nach Zusatz weniger Tropfen Wasser beim Durchleiten von Cyangas allmählich dunkel. Läfst man die nur weinroth gewordene Flüssigkeit etwa 16 Stunden stehen, so wird sie viel dunkler und es zeigt sich jetzt Geruch nach Blausäure. Bisweilen scheiden sich auch schwarze Krusten ab. Läfst man das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten und wäscht den Rückstand mit kaltem verdünntem Alkohol, so bildet sich ein

---

[1]) JB. 1885, 917. — [2]) JB. f. 1860, 352 (*Amidobenzonitril*); f. 1868, 710, 712; f. 1869, 668.

weifses krystallinisches Pulver, welches sich nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure sehr schwer in kaltem Aether und Benzol löst. Beim Erhitzen des Körpers mit Lösungsmitteln tritt rasch Verharzung ein. Der mit Alkohol befeuchtete Körper zersetzt sich sogar schon an der Luft. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 165°, nachdem sie schon bei etwa 120° violett und später braun geworden ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{16}N_4O = CH_3C(=NC_6H_5)N(C_6H_5)C(=NH)CN . H_2O$ (?). Näher untersucht wurde der Körper seither nicht. — Beim Erhitzen von *Urethan* (7 Thln.) mit Phosgen (1 Thl.) in Benzollösung auf 75° in geschlossenem Rohre entstand *Allophansäure-Aethyläther*, $NH_2CONHCO_2C_2H_5$, vom Schmelzpunkt 194°. Aehnliche Versuche mit *Alanin* und Phosgen blieben resultatlos.

E. Lellmann und C. Stickel[1]) haben gefunden, dafs *aromatische Diamine*, welche die eine Amidogruppe im Kern und die zweite in einer, zur ersten in o-Stellung befindlichen Seitenkette (Methyl) enthalten, ebenso wie die gewöhnlichen, nur im Kern substituirten o-Diamine sehr leicht *Amidine* (*Anhydrobasen*) liefern. — Die Darstellung der einfachsten Verbindungen mit Amidogruppen im Kern und in der Seitenkette, nämlich der drei isomeren *Benzylendiamine*[2]), $(NH_2)C_6H_4CH_2NH_2$, gelang nicht, da die entsprechenden *Mononitrobenzylamine* sich nicht erhalten liefsen. Als die Versuche von Strakosch[3]), welcher Ammoniak auf *p-Mononitrobenzylchlorid* reagiren liefs, wiederholt wurden, ergaben sich ebenfalls nur die secundäre und die tertiäre Base. Beim Erhitzen von *o-Mononitrobenzylchlorid* mit wässerigem Ammoniak in geschlossenem Rohre entstand fast nur das bei 157° schmelzende *o-Trinitrotribenzylamin*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_3N$, neben ganz wenig bei 112° schmelzender Substanz, die wahrscheinlich die secundäre Base (*o-Dinitrodibenzylamin*) war. Das o-Trinitrotribenzylamin löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Benzol und erscheint aus letzterem in langen gelblichen Nadeln. Die *Salze* mit Säuren werden leicht durch Wasser zersetzt. — Des-

---

[1]) Ber. 1886, 1604. — [2]) *Benzylen* oder *Benzylenrest* nennt Lellmann den Atomcomplex $-C_6H_4CH_2-$. — [3]) JB. f. 1873, 710.

gleichen mifslang der Versuch, aus p-Nitrobenzylchlorid und Acetamid das *p-Nitrobenzylacetamid* zu erhalten, aus welchem durch Verseifung p-Nitrobenzylamin hätte gewonnen werden können. Jene beiden Körper lieferten statt dessen beim Erhitzen unter Druck den aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 78° krystallisirenden *Essigsäure-p-Nitrobenzyläther*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}-CH_2(OC_2H_3O)_{[4]}$. Zusatz von Chlorzink änderte nicht den Verlauf des Processes. — Dieselben haben nun einige Derivate des *o-Benzylendiamins*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[2]}$, dargestellt und dabei, wie oben gesagt, gefunden, dafs es gleichgültig ist, ob die zwei in o-Position zu einander sich befindenden Amidogruppen beide im Kerne enthalten sind, oder ob eine derselben in einer Seitenkette steht. Die bezüglichen Untersuchungen waren die folgenden: *o-Mononitrobenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}(CH_2NHC_6H_5)_{[2]}$, wurde durch Lösen von 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin in Alkohol und zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade neben etwas o-Dinitrodibenzylanilin gewonnen. Zur Reindarstellung der beiden Körper verjagt man den Alkohol, behandelt zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure und versetzt mit mäfsig starker Salzsäure. Die zu einem grauen Krystallbrei erstarrte Masse löste sich in kochender verdünnter Salzsäure fast vollständig, unter alleiniger Hinterlassung des o-Dinitrodibenzylanilins als gelbes Pulver. Aus der erkalteten Lösung schied sich das *salzsaure* o-Nitrobenzylanilin, $C_{13}H_{12}N_2O_2 . HCl . 3H_2O$, in weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Viel Wasser dissociirt das Salz. Das *Chloroplatinat* krystallisirt schön. Das *Sulfat* bildet zu Büscheln vereinigte glänzende Nadeln, welche wasserhaltig sind und durch Wasser gleichfalls zerlegt werden. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so scheidet sich das freie o-Nitrobenzylanilin ab, welches aus Alkohol in schönen, rothgelben, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 44° krystallisirt. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Petroleumäther. Die längere Zeit in verschlossenem Gefäfse aufbewahrten Krystalle verlieren bei Berührung allmählich ihren Glanz und werden trübe, wonach sie erst bei 57° schmelzen.



Nach dem Wiedererstarren schmilzt das zunächst bei 44° schmelzende Product gleichfalls erst bei 57°. Bei späteren Darstellungen resultirte unter verschiedenen Bedingungen nie mehr die labile, bei 44° schmelzende allotrope Modification der Base, sondern stets die stabile vom Schmelzpunkt 57°. Letztere bildet braune, stark glänzende Prismen. Das chemische Verhalten der beiden Modificationen war das nämliche. Nach C. Klein sind die trübe gewordenen Krystalle der anfangs bei 44°, zur Zeit der Untersuchung bei 57° schmelzenden Form der Verbindung monoklin. Das Axenverhältnifs ist $\grave{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}8585 : 1 : 1{,}1587$, $\beta = 87^{0}\,42'\,52''$. Die beobachteten Formen sind $\infty P (110)$ und $P \grave{\infty} (011)$. Die Krystalle sind zum Theil säulenförmig nach ersterer Form, zum Theil nach der zweiten gestreckt. Eine deutliche Spaltungsrichtung war nicht vorhanden. Die von Anfang an bei 57° schmelzenden, durchsichtigen, braunrothen Krystalle der stabilen Modification gehören dem triklinen Systeme an. $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c}$ ist $= 1{,}6764 : 1 : ?$, $A = 108^{0}\,10'$, $B = 134^{0}\,06'$ und $C = 88^{0}\,50'$, $\alpha = 117^{0}\,00'$, $\beta = 137^{0}\,40'\,06''$ und $\gamma = 69^{0}\,38'\,44''$. Die beobachteten Formen sind $\infty P \bar{\infty} (100)$, $OP (001)$, $\infty P \breve{\infty} (010)$ und $\infty ,'P (1\bar{1}0)$. Die Krystalle sind tafelförmig nach der ersten Form. Eine deutliche Spaltbarkeit fehlt. Das oben erwähnte, beim Lösen des rohen o-Nitrobenzylanilins in Salzsäure zurückbleibende gelbe pulverige *o-Dinitrodibenzylanilin*, $[C_6H_4(NO_2)CH_2]_2NC_6H_5$, erscheint aus Eisessig in grünlichgelben, bei 206° schmelzenden Nadeln, welche von keinem der sonstigen Lösungsmittel aufgenommen werden. — Durch zweistündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 120° in geschlossenem Rohre geht das *o-Mononitrobenzylanilin* in *Benzoyl-o-nitrobenzylanilin*, $C_6H_4(NO_2)CH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$, über. Zur Reingewinnung des letzteren wurde das Rohproduct in Chloroform gelöst, die überschüssige Benzoësäure durch Schütteln mit Soda und Natronlauge entfernt, sodann mit Salzsäure und Wasser gut nachgewaschen und das Chloroform verdunsten lassen. Die hinterbleibenden Krystalle behandelte man mit Alkohol, um beigemischtes Harz zu entfernen. Sie lösen sich leicht in Chloroform,

schwerer in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn und schmelzen bei 101°. — Als die vorige Substanz in Eisessiglösung mit concentrirter Salzsäure und Zinn drei Stunden lang erwärmt wurde, schied sich beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln das *Zinndoppelsalz* des *Phenylbenzylenbenzenylamidins*, $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-N(C_6H_5)-CH_2-]$, aus. Die aus diesem Salze durch Schwefelammonium abgeschiedene freie Base stellte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether feine, weifse, bei 114,5° schmelzende Nadeln vor. Sie löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Die Base ist aus anfangs entstandenem *Benzoyl - o - amidobenzylanilin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2N(C_6H_5)COC_6H_5$, durch innere Anhydridbildung hervorgegangen. Ihr durch Kochen mit mäfsig starker Salzsäure entstehendes *Chlorhydrat*, $C_{20}H_{16}N_2.HCl$, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln. — Erhitzt man *o-Mononitrobenzylchlorid* (1 Thl.) mit *p-Toluidin* (4 Thle.) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, befreit das nach dem Erkalten erstarrte Product durch Essigsäure vom Ueberschusse des Toluidins und krystallisirt aus Alkohol um, so resultirt *o - Mononitrobenzyl - p - toluidin*, $C_6H_4(NO_2)CH_2NHC_6H_4CH_3$, in nahezu theoretischer Ausbeute. Dasselbe schmilzt bei 72°, stellt derbe gelbe Krystalle vor und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Die farblosen *Salze* mit Säuren werden durch viel Wasser zersetzt. Das *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$, krystallisirt in Nadeln. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich; das *Sulfat* bildet dünne glänzende Blättchen. Neben der secundären Base entstand in geringer Menge ein höher schmelzendes Product, wahrscheinlich *o-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*. Durch dreistündiges Erhitzen der secundären Base mit 1 Mol. Acetanhydrid auf 130° wird *Acetyl-o-nitrobenzyl-p-toluidin*, $C_6H_4(NO_2)CH_2N(C_7H_7)COCH_3$, gebildet. Wenn man den Röhreninhalt in Chloroform löst, die Essigsäure durch Sodalösung entfernt und das Chloroform verdunstet, so hinterbleibt das Acetylderivat als zähe, gelbliche, allmählich erstarrende Masse. Nach wiederholtem Krystallisiren aus Chloroform und Aether bildet es derbe, bei 65° schmelzende Krystalle. — Dieser Körper ergiebt bei der Reduction in Eis-

essiglösung mit Salzsäure und Zinn das *p-Tolylbenzylenäthenylamidin*, $C_6H_4=[-N=C(CH_3)-N(C_7H_7)-CH_2-]$. Letzteres wurde durch Wasser ausgefällt, aus Chloroform und Aether krystallisirt, wonach es feine, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 79° bildete. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Schliefslich untersuchten Dieselben noch das Verhalten des *o-Mononitrobenzylchlorids* bei 100° gegen das Vierfache der berechneten Menge einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure. Es erfolgte rasch eine stürmische Reaction, welche durch Abkühlen gemäfsigt wurde. Nach dem Erkalten fällte Wasser ein orangegelbes amorphes Zinndoppelsalz, aus welchem nach dem Absaugen und Waschen mit Salzsäure die freie Amidinbase, $C_6H_4=[-NH-CH_2-]$ (*Benzylenimid*), sich als graugelbes, in Chloroform und Eisessig lösliches Pulver abscheiden liefs. Weder die Base noch auch ihre *Salze* konnten seither krystallisirt erhalten werden. Die salzsaure Lösung ist dunkelweinroth gefärbt und fluorescirt. Das rothgelbe *Chlorhydrat* löst sich leichter in kalter Salzsäure als in heifser. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$, ist rothbraun, amorph. — *p-Mononitrobenzylchlorid* ergab bei gleicher Behandlung ein ganz ähnliches Product, letzteres ein *Chlorhydrat*, $C_6H_4=[-NH-CH_2-].HCl$, und ein unlösliches, rothbraunes, pulveriges *Platindoppelsalz*, $[C_6H_4=(-NH-CH_2-).HCl]_2.PtCl_4$. Auch die Base (*Benzylenimid*) dieser Salze krystallisirte nicht.

T. Sandmeyer[1]) studirte die Einwirkung von *Imidokohlensäureäther*[2]), $HN=C(OC_2H_5)_2$, auf *aromatische Orthoamidoverbindungen*. — 1,3 g *o-Toluylendiamin* (1 Mol.) wurden mit 2 g seines Chlorhydrates (1 Mol.) in 20 g Wasser gelöst und 2,5 g Imidokohlensäureäther (2 Mol.) hinzugefügt. Es schied sich unter Wärmeentbindung fast sofort ein dunkles Oel ab, das bald krystallinisch erstarrte. Aus der erkalteten Lösung desselben in warmer verdünnter Natronlauge wurde *Aethoxymethenyltoluylendiamin*, $C_7H_6\equiv[-NH-, -N=]\equiv C(OC_2H_5)$, durch Einleiten von Kohlensäure bis zur beginnenden Fällung und völliges Sättigen

---

[1]) Ber. 1886, 2650. — [2]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe.

des Filtrates mit Kohlensäure erhalten. Die einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Base bildete kurze, gelbliche, bei 163° schmelzende, kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether lösliche Nädelchen. Die *Salze* mit Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Auch Alkalilaugen nehmen den Körper in schwacher Wärme leicht und unverändert auf. — Durch etwa dreistündiges Erhitzen mit starker Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 140° geht die vorige Substanz in *Oxymethenyltoluylendiamin*, $C_7H_6=[-NH-,-N=]\equiv C(OH)$, über. Man wäscht das krystallisirte Reactionsproduct mit Wasser und krystallisirt es aus siedendem verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen, sehr kleinen, bei 290° schmelzenden Nädelchen lösen sich schwer in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und kaum in Aether. Aus der Auflösung in concentrirter Salzsäure krystallisirt das *Chlorhydrat* in kurzen Prismen, die bei Zusatz von Wasser die Salzsäure abgeben. Die *Natriumverbindung* ist leicht in Wasser, schwer in starker Natronlauge löslich. Das Oxymethenyltoluylendiamin wird auch durch vorsichtiges Schmelzen gleichmolekularer Mengen von *o-Toluylendiamin* und *Harnstoff* unter Ammoniakabspaltung erhalten. — Um das zur Darstellung von Aethoxymethenylphenylendiamin erforderliche *o-Phenylendiamin* zu bereiten, wurden 30 g des Chlorhydrates des aus p-Bromacetanilid leicht zu gewinnenden *o-Amido-p-bromanilins* ($NH_2:NH_2:Br=1:2:4$) mit 40 g Aeznatron, 30 g Zinkstaub und 200 ccm Wasser etwa 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten zog Er mit alkoholhaltigem Aether aus, verdunstete die Auszüge und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um. — Durch Vermischen einer Lösung von 2 g o-Phenylendiamin und 3 g seines Chlorhydrates in 40 ccm Wasser mit 5 g Imidokohlensäureäther und Reinigung in der oben für das Homologe angegebenen Weise ergab sich *Aethoxymethenylphenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH-, -N=]\equiv C(OC_2H_5)$, welches schwach röthliche, silberglänzende, bei 160° schmelzende Blätter vorstellt und sich im Uebrigen wie das obige Homologe verhält. Die *Salze* mit Säuren sind leicht löslich. Aus einer Lösung des Körpers in überschüssiger Natron-

lauge scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* als krystallinisch erstarrendes Oel ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Gefäfse wird *Oxymethenylphenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH-, -N=]\equiv C(OH)$, erzeugt. Dieses erscheint aus heifsem Wasser in kleinen, bei 305° schmelzenden, weifsen, glänzenden Blättchen von den Löslichkeitsverhältnissen des Homologen. Der Körper ist identisch mit dem *o-Phenylenharnstoff* von Rudolph[1]). Die Substanz löst sich leicht in schwach erwärmter concentrirter Salzsäure und scheidet sich daraus als *Chlorhydrat* in langen, feinen Nadeln aus. Wasser zerlegt dieses Salz. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet sich beim Eindampfen die *Natriumverbindung* aus. Der Körper kann auch direct aus *o-Phenylendiamin* und *Harnstoff* erhalten werden. — Als 6 g *salzsaures o-Amidophenol* allmählich in 5 g Imidokohlensäureäther eingetragen wurden, trat eine starke Selbsterhitzung ein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf behandelt, das übergehende Oel nach Zusatz von wenig Natronlauge nochmals mit Dampf destillirt, sodann mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand getrocknet und fractionirt destillirt. Das als Hauptproduct bei 225 bis 230° übergehende *Aethoxymethenylamidophenol*, $C_6H_4=[-O-, -N=]$ $\equiv C(OC_2H_5)$, war ein farbloses, eigenthümlich riechendes, brennend schmeckendes Oel. Es ist in Alkalien unlöslich und gegen sie ziemlich beständig. Bei schwachem Erwärmen mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure entsteht *Oxymethenylamidophenol*, $C_6H_4=$ $[-O-, -N=]\equiv C(OH)$. Dieses erscheint aus Wasser, welches es ziemlich leicht löst, in röthlichen, bei 137° schmelzenden Prismen. Der Körper ist identisch mit dem *o-Oxycarbamidophenol* von Kalckhoff[2]) und dem *Oxycarbanil* von Groenvik[3]). Er läfst sich am einfachsten durch Zusammenschmelzen von salzsauren o-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der starken Entwickelung von Ammoniak gewinnen. Sandmeyer hält auch die von G. Bender[4]) als *Anhydro-o-amidophenylkohlen-*

---

[1]) JB. f. 1879, 416. — [2]) JB. f. 1883, 910. — [3]) JB. f. 1876, 747. — [4]) Dieser JB.: Alkohole der Fettreihe (Kohlensäureäther.)

säure beschriebene Verbindung für identisch mit der vorliegenden. Die aus heifser verdünnter Salzsäure durch langsames Abkühlen erhaltenen glänzenden platten Nadeln bis Blätter des Körpers verlieren schon in der Mutterlauge nach einiger Zeit ihren Glanz, werden weifs und zerfallen in kleine Nädelchen. — Beim Mischen von 6 g *salzsaurer Anthranilsäure* (*o-Amidobenzoësäure*) mit 4 g Imidokohlensäureäther erfolgte eine beträchtliche Selbsterhitzung. Der entstandene dicke Brei wurde mit heifsem Wasser gewaschen, abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart *Aethoxymethenyldianthranilsäure* (*Aethoxymethenyldiamidobenzoësäure*) $(C_2H_5O)C \equiv [=NC_6H_4(COOH), -NHC_6H_4(COOH)]$, in weifsen, matten, mikroskropischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 223°. Die Substanz löst sich kaum in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und heifsem Alkohol. Basische Eigenschaften besitzt sie nicht. Auch von concentrirter Salzsäure wird sie nicht, wohl aber leicht von Ammoniak und unter Zersetzung von Natronlauge aufgenommen. Das *Ammoniumsalz* liefs sich nicht isoliren, da die Lösung beim Verdampfen dissociirte. Das aus wässeriger Lösung gefällte *Silbersalz*, $C_{17}H_{15}O_5N_2Ag$, war dicht und weifs. Aus der Zusammensetzung dieses Salzes folgert Sandmeyer für die Säure die Formel $(C_2H_5O)C \equiv [-NHC_6H_4(COOH), =\overset{v}{N} \equiv (-H, -C_6H_4COO-)]$.

A. Zega und K. Buch[1]) studirten die Einwirkung von *Anilin* auf *Orcin*. Als Orcin (1 Thl.) mit Anilin (2 Thln.) und wasserfreiem Chlorcalcium (1 Thl.) 8 Stunden in geschlossenem Rohre auf 260 bis 270° erhitzt und das erhaltene zähflüssige, rothbraune bis schwarzrothe Oel fractionirt destillirt wurde, ging bei 330 bis 370° das Hauptproduct als orangerothe Flüssigkeit über, die rasch nachdunkelte und zähflüssiger wurde. Die Hauptmasse des Destillates bestand aus *Phenyl-m-oxytolylamin*, $C_7H_6(OH)-NH-C_6H_5$. Um letzteres rein zu gewinnen, behandelt man mit Wasserdampf, wobei der dunkle Vorlauf besonders aufgefangen wurde. Aus dem nachfolgenden milchigen Destillate setzten

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 538.

sich langsam farblose, glänzende, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 79° ab. Durch Lösen der Base in warmem Benzol und Versetzen der hellrothbraunen Lösung mit Petroleumäther, so lange sich noch rothes Oel abschied, und Erkaltenlassen des Filtrates ergaben sich büschelig gruppirte, glänzendweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 79° und vom Siedepunkt 345° (unzersetzt). Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol nehmen sie in der Kälte leicht, in der Wärme sehr leicht auf. Kalter Petroleumäther löst sie schwer, heifser dagegen reichlich. Auch siedendes Wasser nimmt ziemlich viel davon auf. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Salpetersäure gelb gefärbt. Das Phenyl-m-oxytolylamin ist in verdünnten warmen Alkalilaugen leicht löslich und liefert damit krystallisirende, an der Luft sehr rasch dunkel werdende Verbindungen. Die Lösungen der letzteren geben mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurem Mangan, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kupfer resp. Quecksilberchlorid weifse, hellröthliche, schwarze, graue resp. gelbe Niederschläge. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Benzollösung des Phenyl-m-oxytolylamins in feinen weifsen Fädchen aus, die langsam in ein weifses krystallinisches Pulver übergehen. Das Salz wird beim Aufbewahren zuerst bläulich und dann grau. Wasser zersetzt es sofort. Das *Acetyl-* und *Benzoylderivat* des Phenyl-m-oxytolylamins konnten nicht isolirt werden. Ebensowenig gelang die Aethylirung des letzteren. Wenn man ein Gemisch der Base mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre zur schwachen Rothgluth erhitzt und die Dämpfe über rothglühenden Zinkstaub destillirt, das ölige Destillat mit verdünnter Natronlauge auskocht, mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether auszieht und den Verdunstungsrückstand des letzteren fractionirt, so geht bei 300 bis 305° *Phenyl-m-tolylamin*, $C_7H_7-NH-C_6H_5$, als röthliches Oel über. Letzteres setzte bei längerem Stehen warzenartige Gebilde aus feinen Nadeln ab. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure intensiv grün gefärbt. — *Diphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6(NHC_6H_5)_2$, entsteht durch 20stündiges Erhitzen von Orcin mit 4 Thln.

Anilin sowie 2 Thln. einer Mischung von Chlorzink (1 Thl.) und Chlorcalcium (3 Thln.) auf 220°. Das Reactionsproduct wurde mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen, der schwarze, grobkörnige Rückstand wiederholt auf dem Wasserbade mit Natronlauge, sodann mit etwas kaltem Eisessig ausgezogen und schliefslich aus heifsem Eisessig krystallisirt. Die so resultirenden weifsen Nadeln schmolzen bei 105°, lösten sich mäfsig leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, dagegen leicht in den heifsen Flüssigkeiten. Aus Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzol-Petroleumäther erscheint das Diphenyl-m-toluylendiamin in faden- bis schnurartigen Gebilden. Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure blauviolett gefärbt. Nitrite erzeugen eine violette, nach einiger Zeit in ein sehr schönes Blauviolett übergehende Färbung. Die Ausbeute an Diphenyl-m-toluylendiamin betrug 30 bis 35 Proc. der theoretischen. Dieselbe wurde noch viel geringer, als an Stelle des Gemisches von Chlorcalcium und Chlorzink nur letzteres Salz als Condensationsmittel angewandt wurde. Durch Kochen des Diamins mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium, Auskochen des Productes mit Wasser und Sodalösung, sowie Lösen des gelbbraunen Rückstandes in kochendem Benzol, vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther, um eine dunkle, flockige Masse abzuscheiden, und starkes Eindampfen des hellgelben Filtrates erhielten Sie *Diacetyldiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6[N(C_6H_5, C_2H_3O)]_2$, in farblosen, bei 160° schmelzenden Nädelchen. Aus einer alkoholischen Lösung wird der Körper durch Wasser in kleinen rhomboëderähnlichen Krystallen abgeschieden. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol mäfsig leicht in der Kälte, leicht in der Wärme, in Petroleumäther sehr schwer. Benzoylchlorid reagirt auf das Diamin rasch in der Wärme. Das analog dem Acetylderivat abgeschiedene *Dibenzoyldiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6=[N(C_7H_5O, C_6H_5)]_2$, bildet kleine, flache, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191°. Es gleicht ersterem in seinen Löslichkeitsverhältnissen. Versetzt man die Lösung des Diamins in Eisessig mit einer Lösung der berechneten Menge salpetrigsauren

Natriums in wenig Wasser, gieſst die tiefblutrothe Lösung in viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aceton und krystallisirt den orangegelben Rückstand aus heiſsem Alkohol oder Benzol um, so ergiebt sich *Dinitrosodiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6 = [N(C_6H_5, NO)]_2$, in gelben Nadeln, die bei etwa 170° unter Zersetzung schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit schwarzvioletter Farbe. Durch mehrstündiges Erhitzen von Diphenyl-m-toluylendiamin mit Jodmethyl und Aetzkali auf 140 bis 150°, Ausziehen des Rohrinhaltes mit warmem Wasser und mit Natronlauge, sowie Lösen des hinterbliebenen zähen dunklen Oeles in Benzol, Fällen dunkel gefärbter Verunreinigungen mit Petroleumäther und Verdampfen des Filtrates entstand zunächst ein rothbraunes Oel. Dasselbe ging im Wasserstoffstrome bei etwa 400° als röthlichgelbe Flüssigkeit über, die allmählich krystallinisch erstarrte. Die Masse wurde mit warmem Petroleumäther ausgezogen und die aus der Lösung anschieſsende Krystallisation aus heiſsem Eisessig umkrystallisirt, wodurch sich das *Dimethyldiphenyl-m-toluylendiamin*, $C_7H_6 = [N(C_6H_5, CH_3)]_2$, in kleinen weiſsen, bei 124° schmelzenden, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den heiſsen Flüssigkeiten löslichen Plättchen bildete.

V. Merz und C. Ris[1]) haben aus *o-* und *p-Mononitrophenol* durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak *o-* und *p-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2, NH_2)$, erhalten. — Auf Grund vielfach abgeänderter Versuche ergab sich folgende Methode als am geeignetsten zur Ueberführung des *o-Mononitrophenols* in *o-Mononitroanilin* (Schmelzpunkt 71°). 3 bis 12 g o-Nitrophenol werden mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak 16 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Bei 190° entsteht viel kohlenartige Substanz und bei 140 bis 150° bleibt viel Nitrophenol unverändert. Auch durch wesentliche Steigerung der Nitrophenolmenge werden bei Anwendung von 20 ccm Ammoniak die relativen Ausbeuten an Nitroanilin herabgesetzt, indem eine viel stärkere Verkohlung eintritt. Auf 6 g Nitrophenol erwiesen sich 20 ccm 26 procentiges Ammoniak

---

[1]) Ber. 1886, 1749.

als noch ausreichend, dagegen auf 3 g Nitrophenol 20 ccm 17 procentiges Ammoniak nicht mehr. Zur Gewinnung des bei diesem Verfahren gebildeten o-Nitroanilins in nahezu reinem Zustande zieht man das ammoniakalische Reactionsproduct wiederholt direct mit Aether aus, welcher nur Spuren o-Nitrophenol löst. Es gelang nicht, durch Erhitzen im offenen Gefäſse in einem Strome trockenen Ammoniaks das mit Kieselguhr gemischte o-Nitrophenol in o-Nitranilin zu verwandeln. Dagegen entstand dabei ein scharlachrothes, blätterig-krystallinisches *Ammoniumsalz*, $C_6H_4(NO_2)ONH_4$, des o-Nitrophenols, welches sehr veränderlich ist und das Ammoniak schon an der Luft und in Berührung mit Wasser verliert. Auch die Behandlung des o-Nitrophenols mit Ammoniakgas in siedender Cumollösung führte nicht zum Ziele, indem die groſse Flüchtigkeit des Nitrophenols resp. seines Ammoniumsalzes hinderlich wirkte. Bei der oben beschriebenen Methode zur Ueberführung des o-Nitrophenols in o-Nitranilin lassen sich zwar eiserne, nicht aber kupferne Gefäſse (Autoclaven) und noch weniger solche aus Zink benutzen. — Bei 16 stündigem Erhitzen von 3 g *p-Nitrophenol* mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 140 bis 150° erfolgte keine Einwirkung. Als die Temperatur auf 160 bis 170° gesteigert wurde, ergab sich wenig schwarzes Pulver neben *p-Mononitroanilin* (Schmelzpunkt 145°), welches sich auch hier durch Ausziehen mit Aether isoliren lieſs. Die Ausbeute betrug aber nur 17 Proc. vom Gewichte des Nitrophenols. Steigern der Temperatur auf 190 bis 200° veranlaſste zwar eine verstärkte Verkohlung, aber es resultirten 57 Proc. an Nitranilin. Nitrophenol war nicht mehr vorhanden. Ziemlich gleich (58 Proc.) war das Resultat bei 16 stündigem Erhitzen von 6 g p-Nitrophenol mit 20 ccm 35 procentigem Ammoniak auf 190 bis 200°. — *o-* und *p-Mononitrophenol* reagiren leicht mit *Phenylhydrazin* unter starker Gasentwickelung und Bildung farbloser, krystallisirter Verbindungen.

T. B. Osborn und W. G. Mixter[1]) haben *p-Formonitroanilid* dargestellt, indem Sie langsam Formanilid in rothe

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 346.

rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 eintrugen, welche durch eine Kältemischung aus Schnee und Salz unter — 10° gehalten wurde, sodann in kaltes Wasser gossen und den Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirten. Das p-Formonitroanilid, $C_6H_4(NO_2)NHCOH$, löst sich schwer in heifsem Wasser und erscheint daraus beim Erkalten in bräunlichrothen, bei 192 bis 194° schmelzenden Krystallen, während die aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle bei 187° schmelzen. Sehr verdünnte Schwefelsäure und Kalilauge verseifen den Körper in der Hitze leicht, unter Erzeugung von p-Nitroanilin. Die Reduction des p-Formonitroanilides führte nicht zu isolirbaren Producten.

J. O. Dyer und W. E. Mixter[1]) stellten *Halogenderivate* des *Oxanilides* dar. — Als Chlorgas in eine siedende Lösung von Oxanilid in Eisessig geleitet wurde, fiel in kleinen Blättchen ein Product von der Zusammensetzung des *Trichloroxanilides* aus. Bei raschem weiterem Einleiten von Chlor gingen jene Blättchen in eine Masse aus feinen weifsen Fasern von *m-p-Tetrachloroxanilid*, $[-CONH_{[1]}C_6H_3Cl_{2[2,4]}]_2$, über. Dieses löst sich leicht in kochendem Anilin, schwer in siedendem absolutem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig. Heifse alkoholische Kalilauge nimmt es auf und verseift es langsam. — Wird eine siedende Lösung von Oxanilid mit überschüssigem Brom versetzt, so fällt bald in kleinen Krystallen reichlich *p-Dibromoxanilid*, $[-CONH_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}]_2$, aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Körper wird durch kochende, concentrirte, alkoholische Kalilauge in p-Bromanilin übergeführt. p-Dibromoxanilid löst sich in kochendem Anilin, fast nicht in siedendem absolutem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Es schmilzt oberhalb 300°. — In einer Lösung von 10 g Oxanilid in 300 ccm siedendem Eisessig erzeugten 24 g Jod keine Veränderung. Auf Zusatz von 25 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 erfolgte eine heftige Reaction und es schied sich *p-Dijodoxanilid* aus. Dies wird durch kochende alkoholische Kalilösung in p-Jodanilin über-

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 349.

geführt. Der Körper löst sich reichlich in heifsem Anilin und scheidet sich daraus ungefärbt aus. Heifser, absoluter Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol nehmen ihn nur schwer auf. In höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz, ohne vorher zu schmelzen. — 5 g *Oxanilid* lösten sich in einer Auflösung von 5 g Aetzkali in 200 ccm kochendem Alkohol fast vollständig auf. Bald nachher schieden sich kleine glänzende Krystalle aus, die nach fünf Minuten langem Kochen und nach dem Erkalten mit kaltem Alkohol und heifsem Wasser gewaschen wurden. Sie erwiesen sich als *Kaliumoxanilat*, $(CO_2K)CONHC_6H_5$ (*oxanilsaures Kalium*). Letzteres wurde mit Hülfe von Chlorbaryum in wässeriger Lösung in das schwerer lösliche *Baryumoxanilat* übergeführt, welches aus heifser Lösung auskrystallisirte. Wird Oxanilid mit concentrirterer Kalilauge (oder mit der obigen längere Zeit) gekocht, so wird es völlig in Oxalsäure und Anilin verwandelt. Auch die *Halogenderivate* des Oxanilides werden durch Kalilösung zunächst in Derivate der *Oxanilsäure*, $(COOH)CONHC_6H_5$, verwandelt. — Wenn das *m-p-Tetrachloroxanilid* (4 g) in kochendem Alkohol (125 ccm) gelöst und mit einer Lösung von Aetzkali (5 g) in Wasser gekocht wird (zehn Minuten), so scheidet sich, namentlich nach dem Erkalten, *Kalium-m-dichloroxanilat* (*m-dichloroxanilsaures Kalium*) in weifsen, haarfeinen Nadeln aus. Aus einer wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Salzsäure die freie *m-Dichloroxanilsäure*, $(COOH)CONHC_6H_3Cl_2$. Diese erscheint aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung beim Abkühlen in Fasern vom Schmelzpunkt 122°, die sich bei 130° langsam zersetzen. Sie löst sich bei 25° in 808 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Kalilauge liefert sie m-Dichloranilin (Schmelzpunkt 63°). Silbernitrat bewirkt in einer warmen wässerigen Lösung der Säure einen weifsen, flockigen Niederschlag, der sich in der Siedehitze auflöst und in der Kälte wieder ausfällt. Chlorbaryum erzeugt eine in heifsem Wasser lösliche Fällung. — Durch Lösen von *p-Dibromoxanilid* in heifser, verdünnter, alkoholischer Kalilauge und kurzes Kochen resultirt *p-monobromoxanilsaures Kalium*, $(COOK)CONHC_6H_4Br$, in Krystallen. Die durch Salzsäure ausgefällte *p-Monobrom-*

oxanilsäure, $(CO_2H)CONHC_6H_4Br$, löst sich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, leicht in heifsem Wasser, aus welchem letzteren sie beim Erkalten in Fasern erscheint. 1 Thl. der Säure wird bei 25° von 515 Thln. Wasser aufgenommen. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 198° und wird durch Erhitzen mit Kalilauge in p-Monobromanilin verwandelt. Das *Kaliumsalz* erscheint aus heifsem Wasser beim Erkalten in kleinen Blättern, welche nach S. L. Penfield monoklin sind und die einfache Combination von Prisma und Basis vorstellen. Sie sind parallel der Basis tafelförmig. Die Winkel waren $(110):(1\bar{1}0) = 97^\circ 27'$ und $(001):110 =$ etwa 83°. Hieraus ergiebt sich $a : b : c = 1{,}158 : 1 : ?$ und $\beta = 79^\circ 21'$. Die Spaltungsrichtung war parallel der Basis. Als Ebene der optischen Axen ergab sich das Klinopinakoïd. Das *Calciumsalz*, $(BrC_6H_4NHCO-CO_2)_2Ca$, ist ein weifser, schwer in heifsem Wasser löslicher, nicht krystallisirender Niederschlag. Das *Silbersalz*, $BrC_6H_4NHCO-CO_2Ag$, löst sich unter theilweiser Zersetzung in heifsem Wasser. Das *Baryumsalz*, $(BrC_6H_4NHCO-CO_2)_2Ba$, ist in heifsem Wasser schwer löslich und erscheint daraus in kleinen Krystallen. — Durch Versetzen von 5,24 g *p-Dijodoxanilid* mit 100 ccm kochendem Alkohol und einer wässerigen Lösung von 5 g Aetzkali entstand rasch eine klare Lösung, welche nach fünf Minuten währendem Kochen beim Abkühlen *p-monojodoxanilsaures Kalium* abschied. Aus wenig siedendem Wasser krystallisirte das Salz in kleinen Blättern. Die durch Salzsäure abgeschiedene freie *p-Monojodoxanilsäure* schmilzt bei 197 bis 200° unter Zersetzung. Heifse Kalilauge verwandelt sie in p-Jodanilin. Die Säure erscheint aus heifsem Wasser beim Erkalten in langen Fasern. 1385 Thle. Wasser von 25° lösen 1 Thl. der Säure. Alkohol und Aether nehmen letztere leicht auf. Chlorbaryum und Silbernitrat erzeugen in heifsen Lösungen der Säure Niederschläge.

Die von L. M. Norton [1]) mitgetheilten Untersuchungen von F. L. Bardwell über die Einwirkung von *Isobuttersäure* auf Anilin (*Isobutyranilid*) sind auch an anderer Stelle [2]) erschienen.

---

[1]) JB. f. 1885, 866. — [2]) Chem. News 54, 8.

E. Lippmann und F. Fleifsner[1]) studirten die Einwirkung von *Cyankalium* auf das *asymmetrische Dinitroanilin* ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Letzteres wurde nach dem Verfahren von Rudnew[2]) dargestellt; es bildete gelbe, bei 180° schmelzende, monokline Krystalle. — Als eine auf 60° erhitzte Lösung dieses Dinitroanilins (1 Mol.) langsam mit einer ebensolchen Lösung von Cyankalium (1 Mol.) versetzt wurde, gerieth die Flüssigkeit ins Kochen, wurde unter Entwickelung von Ammoniak braunroth und liefs nach längerem Stehen in der Kälte das unreine *Kaliumsalz* des Dinitroamidophenols ausfallen. Dieses Salz ergab, nach dem Waschen mit Alkohol, durch Zerlegen in wässeriger Lösung mit Salzsäure das freie *Dinitroamidophenol*, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)(OH)$. Letzteres stellt nach dem Absaugen auf Thonplatten und dem Umkrystallisiren aus Chloroform metallisch glänzende, braunrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 225° vor. Dieselben zeigen schönen Flächenschimmer, lösen sich sehr schwer in Wasser und Chloroform, leichter in Alkohol und Aether. Die meistens gelben *Salze* verpuffen beim Erhitzen. Das *Baryumsalz* $C_{12}H_8N_6O_{10}Ba$, fällt aus wässeriger Flüssigkeit in gelben, seideglänzenden, asbestähnlichen Nadeln nieder, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_4N_3O_5K$, resultirt aus einer alkoholischen Lösung des obigen Phenols auf Zusatz von alkoholischer Kalilauge in Gestalt eines gelbrothen, aus Weingeist krystallisirbaren Niederschlages. Das *Calciumsalz* ist gelb und in siedendem Wasser unlöslich. Das rothbraune *Quecksilbersalz* ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das frisch gefällte *Silbersalz* ist hellroth, wird jedoch beim Erhitzen mit Wasser braunroth und krystallinisch. Es enthält Krystallwasser und verpufft bei 160°. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Dinitroamidophenols entweicht Ammoniak und es resultirt glatt ein *Dinitroresorcin*. Letzteres wurde durch Verdampfen der Flüssigkeit, Ansäuern mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus Wasser rein gewonnen (Schmelzpunkt 145°). Es lag das Dinitroresorcin ($OH : OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$) von Benedikt

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 95. — [2]) JB. f. 1871, 708.

und v. Hübl[1]) vor. Jenes *Dinitroamidophenol* mufs also die Constitution ($OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$) besitzen. — *Pikraminsäure* ($OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) verhielt sich beim Kochen mit Alkalien indifferent, lieferte aber beim Erhitzen mit letzteren auf 170° unter Druck Ammoniak. Es scheint hierbei die Stellung der Amidogruppe von Bedeutung zu sein.

C. L. Jackson und A. M. Comey[2]) studirten die Einwirkung des *Fluorsiliciums* auf *aromatische Basen.* — Durch Ueberleiten von Fluorsilicium über Anilin[3]) entsteht *Anilinfluorsilicium*, $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$, welches durch Sublimation gereinigt werden kann. Dasselbe bildet ein weifses, krystallinisches Pulver welches sublimirt, ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Aether, Benzol und Ligroïn und giebt mit Wasser oder Alkohol *kieselfluorwasserstoffsaures Anilin.* Aethylbromid wirkt darauf bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erzeugt aber in geschlossenem Rohre bei Wasserbadwärme viel bromwasserstoffsaures Anilin und ein noch unbekanntes *Product.* — Auch *o-* und *p-Toluidin* geben mit Fluorsilicium der obigen analoge *Doppelverbindungen.* — Mit *Diphenylamin* und *Dibenzylamin* scheint die Reaction in anderer Weise zu verlaufen. — *Dimethylanilin* und *Chinolin* reagiren selbst bei ihren Siedetemperaturen nicht auf Fluorsilicium.

L. Levy[4]) machte Mittheilungen über das Verhalten des *Anilins* und seiner *Homologen* gegen Phosphorsäure. Die Untersuchungen haben zu einem sehr einfachen Verfahren der Abscheidung des *p-Toluidins* aus Gemischen von o- und p-Toluidin (*technisches Toluidin*) geführt. Anilin bildet mit jener Säure kein primäres, sondern nur secundäres und tertiäres Salz. Beim Zusammenbringen von 1 Mol. der Base mit 1 Mol. der Säure bleibt die Hälfte der letzteren unverbunden und es entsteht *secundäres phosphorsaures Anilin*, $(C_6H_5NH_2)_2 . H_3PO_4$. Wird eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes mit Anilin geschüttelt, so scheidet sich in Krystallen das *tertiäre Phosphat*, $(C_6H_5NH_2)_3$

---

[1]) JB. f. 1881, 551. — [2]) Ber. 1886, 3194. — [3]) Laurent und Delbos, JB. f. 1847/1848, 597. — [4]) Ber. 1886, 1717.

$.H_3PO_4$, aus. Dieses verliert an der Luft Anilin und geht in das secundäre über. — *p-Toluidin* bildet ebenfalls kein primäres, sondern ein *secundäres Phosphat*, $(C_7H_7NH_2)_2.H_3PO_4$. Dasselbe ist äufserst schwer in kaltem, leichter, aber unter starker Dissociation, in heifsem Wasser löslich. Es erscheint aus reinem Wasser in grofsen, glänzenden Blättern, bei Zusatz von Phosphorsäure in langen, derben Nadeln. — *o-Toluidin* bildet nur ein *primäres*, kein *secundäres* und *tertiäres Phosphat*. Jenes, $C_7H_7NH_2.H_3PO_4$, entsteht beim Zusammenbringen gleichmolekularer Mengen der Base und der Säure. Es ist farblos und viel leichter in kaltem Wasser löslich als das secundäre p-Toluidinphosphat. Die Lösung wird am Lichte allmählich violett. Beim Schütteln derselben mit o-Toluidin wird letzteres nicht aufgenommen. — Eine Lösung von secundärem Anilinphosphat löst ebenfalls kein o-Toluidin. Dagegen entstehen beim Schütteln einer Lösung von o-Toluidinphosphat mit Anilin oder p-Toluidin die secundären Salze dieser beiden Basen und das o-Toluidin wird frei. Auf diese Thatsachen basirte Derselbe ein Verfahren zur Trennung der *Toluidine*. Wird technisches Toluidin mit einer Lösung von phosphorsaurem o-Toluidin behandelt, so geht das gesammte p-Toluidin in schwer lösliches, secundäres Phosphat über. Das o-Toluidin kann von diesem durch Auspressen getrennt werden. Einfacher ist es, das Handelstoluidin mit einer solchen Menge Phosphorsäure zu versetzen, dafs alles p-Toluidin in secundäres und etwa 5 Proc. o-Toluidin in primäres Salz übergeführt werden kann. Als Levy 100 g eines etwa 35 Proc. p-Toluidin enthaltenden technischen Toluidins, unter Kühlung durch Wasser, mit 87,3 ccm einer 21 procentigen Phosphorsäurelösung (d. i. 68 ccm für das p- und 19,3 ccm für 5 g o-Toluidin) und 30 ccm Wasser versetzte, einige Zeit schüttelte, nach dem Stehen über Nacht den ausgeschiedenen Brei abprefste und das vom Wasser getrennte o-Toluidin rectificirte, erwies sich dieses als völlig frei von p-Toluidin (Prüfung nach Rosenstiehl). Nach dieser Methode sind gröfsere Versuche in der Anilinfabrik von A. Wülfing in Elberfeld angestellt worden.

L. Levy[1]) besprach weiter Seine[2]) Methode zur Trennung von *Anilin*, *o-* und *p-Toluidin* mit Hülfe ihrer *Phosphate*. Zur völligen Reingewinnung des p-Toluidins wird seinem abgepreſsten secundären Phosphate mit Aether, Benzol u. s. w. oder mit einer verdünnten Säure, z. B. mit Phosphorsäure, das beigemengte o-Toluidin entzogen. — Kocht man *p-Toluidin* mit Wasser, so scheidet sich beim Erkalten *p-Toluidinhydrat* in prächtigen, an der Luft verwitternden Krystallen ab. — Die *Xylidine* verhalten sich gegenüber der Phosphorsäure wie o-Toluidin, indem sie nur *primäre Phosphate*, $C_8H_{11}N.H_3PO_4$, bilden, auch wenn viel *p-Xylidin* zugegen ist. — Auch die *Cumidine*, und zwar das *flüssige* des Handels wie das *feste*, geben nur *primäre Phosphate*, $C_9H_{13}N.H_3PO_4$. — Derselbe entgegnete A. Wülfing auf Dessen Bemerkungen[3]) über die Levy'sche[2]) Methode zur Trennung von Anilin, o- und p-Toluidin.

A. Wülfing[4]) bemerkte zu der Methode von Levy[2]) zur Trennung der *Toluidine*, welche in der Fabrik des Ersteren geprüft worden war, daſs entgegen Levy's Behauptungen das so erhaltene *p-Toluidin* sehr unrein gewesen sei und daſs das *o-Toluidin* zufolge der Rosenstiehl'schen[5]) Prüfungsmethode etwa 4 Proc. p-Toluidin enthalten habe. Ebenso sei ein von Levy als chemisch rein übersandtes o-Toluidinpräparat beschaffen gewesen.

B. Rathke[6]) berichtete über Verbindungen aus *Per(Tetra)-chlormethylmercaptan* und *Anilin* sowie *Toluidinen*. Durch Reaction von 1 Mol. Perchlormethylmercaptan, CCl_3SCl, mit 2 Mol. Anilin in ätherischer Lösung, Abfiltriren des ausfallenden salzsauren Anilins und Zusatz von alkoholischem Kali oder Ammoniak resultirt in Krystallnadeln eine Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus heiſsem Alkohol unter Zuhülfenahme von viel Thierkohle und Krystallisiren aus Aether rein erhalten wird. Früher hatte Derselbe[7]) diesem Körper die Formel

---

[1]) Ber. 1886, 2728. — [2]) Dieser JB., vorige Abhandlung. — [3]) Siehe die folgende Abhandlung. — [4]) Ber. 1886, 2132. — [5]) JB. f. 1872, 922. — [6]) Ber. 1886, 395. — [7]) JB. f. 1873, 769.

$CHCl_2SOC_6H_5$ beigelegt, welche indessen in $CCl_2{-}S{-}NC_6H_5$ oder $C_6H_5N{=}[{-}CCl_2{-}S{-},{-}S{-}CCl_2{-}]{=}NC_6H_5$ umzuändern ist, indem die Verbindung statt Sauerstoff Stickstoff enthält, welcher damals übersehen worden war. Der Körper färbt sich bei 136° röthlich, schmilzt bei 140° und schwärzt sich später sehr schnell. Beim Erhitzen im Reagensrohre erfolgt eine fast explosionsartige Zersetzung unter Ausstofsen rother Dämpfe, wobei Azobenzol aufzutreten scheint. — Läfst man in obiger Weise Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit *p-Toluidin* (2 Mol.) reagiren, so fällt salzsaures p-Toluidin aus und das Filtrat hinterläfst beim Verdunsten des Aethers die *Verbindung* $CCl_3S{-}NHC_7H_7$ in krystallinischer Form. Aus warmem Ligroïn krystallisirt dieselbe in bräunlichen Krystallen, die sehr zersetzlich sind. Kocht man einige Zeit ihre alkoholische Lösung, so resultiren salzsaures p-Toluidin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff unter geringer Harzbildung. Diese Zersetzung erfolgt auch schon in der Kälte beim Aufbewahren der trockenen Substanz. Versetzt man die obige frisch bereitete ätherische Lösung der Substanz tropfenweise mit einer alkoholischen Auflösung von 1 Mol. Aetzkali, so gesteht das Ganze zu einem Brei. Dieser wurde in Wasser gegossen, abfiltrirt, an der Luftpumpe abgesaugt, in warmem Aether gelöst und Alkohol hinzugefügt. Es schied sich die *Verbindung* $CCl_2SNC_7H_7$ in weifsen Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 138° unter Bräunung schmolzen und sich als viel unbeständiger als die aus Anilin erhaltene Verbindung erwiesen. Aus lauwarmem Alkohol läfst sich der Körper umkrystallisiren. Dagegen tritt beim Kochen eine intensive Rothfärbung und Ausscheidung dunkler theeriger Massen ein. Unter den Zersetzungsproducten liefs sich nur Toluidin erkennen. — *o-Toluidin* liefert mit Perchlormethylmercaptan ganz ähnliche Verbindungen. Der Körper $CCl_3SNHC_7H_7$ ist hier flüssig. Die Substanz $CCl_2SNC_7H_7$ krystallisirt, ist farblos, fängt bei 134° an sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung.

S. Kleemann[1]) untersuchte das Verhalten *nitrirter Acet-*

[1]) Ber. 1886, 334.

anilide und *-naphtalide* gegen Alkali. *Diacetyl-α-(-p-)naphtylendiamin* läfst sich durch 20 Minuten langes Erhitzen von salzsaurem α-Amidoacetnaphtalid[1]) mit 1 Thl. entwässertem essigsaurem Natrium und 4 Thln. Acetanhydrid, Eingiefsen in 15 bis 20 Thle. Wasser und annähernde Neutralisation mit Ammoniak darstellen. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet der Körper farblose, bei 303 bis 304° schmelzende, fast nicht in Wasser und Aether, schwer in Alkohol lösliche Krystalle. Setzt man einem dünnen Brei des Körpers mit Eisessig so lange concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) hinzu, bis eine tiefbraune klare Lösung entsteht, giefst in Eiswasser und krystallisirt den rein gelben Niederschlag aus Alkohol um, so resultirt *Mononitrodiacetyl-α-(-p-)naphtylendiamin*, $C_{10}H_5(NO_2)(NHC_2H_3O)_2$, in hellgelben, sehr feinen, büschelig vereinten Nadeln. Die Verbindung schmilzt bei etwa 295° unter schwacher Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in der Wärme. Bei sechsstündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert der Körper reichlich Phtalsäure. Dies beweist, dafs die Nitrogruppe sich mit den beiden Acetamidgruppen in einem und demselben Benzolkerne befindet, dafs also die Constitution des *Mononitrodiacet-α-(-p-)-naphtylendiamins* die folgende ist: $C_6H_4=C_4H\equiv[-NHC_2H_3O_{[1]}, -NO_{2\,[2\,od.\,3]}, -NHC_2H_3O_{[4]}]$. Versucht man mit den üblichen Mitteln die Acetylreste zu eliminiren, so werden gleichzeitig — wenigstens theilweise — die Amidogruppen in Hydroxyle verwandelt. Alkoholische Kalilauge verursacht das Auftreten von Ammoniak; alkoholisches Ammoniak, sowie Salzsäure oder Schwefelsäure erzeugen Producte, die nicht Nitronaphtylendiamin sind. Alkoholische oder concentrirte wässerige (1:2) Kalilauge lösen das Nitrodiacetnaphtylendiamin in der Kälte mit intensiv gelbrother Farbe anscheinend unverändert auf; denn Säuren (auch Kohlensäure) fällen die Verbindung unverändert wieder aus. Auch andere *Nitroacetamine* verhielten sich analog gegen kalte Kalilauge, indem sich fast alle schon in kalten Alkalien und zwar zunächst unverändert auflösten. Die Nitroacetverbin-

[1]) JB. f. 1873, 716.

dungen sind wesentlich leichter verseifbar, als wie man bisher annahm. Sowohl die Löslichkeit wie die Verseifung sind abhängig von der Stellung der Nitro- zur Acetamidgruppe. — Kalte Kalilauge (1 : 2) löst *o-Mononitroacetanilid* (Schmelzpunkt 78°) sehr leicht auf und nach kurzer Zeit krystallisirt o-Nitroanilin (Schmelzpunkt 71 bis 72°) heraus. *m-Mononitro-p-acettoluid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NHC_2H_3O_{[4]})$, vom Schmelzpunkt 94° [1]) ergiebt in gleicher Weise m-Nitro-p-toluidin [1]). *p-Mononitroacetanilid* (Schmelzpunkt 207°) löst sich ebenfalls leicht in Kalilauge. Nach 12 Stunden scheidet sich der gröfste Theil als p-Mononitranilin (Schmelzpunkt 147°) aus. *m-Mononitroacetanilid* (Schmelzpunkt 141°) löst sich weder in wässeriger, noch in verdünnter weingeistiger Kalilösung, verwandelt sich aber bei längerer Berührung damit in m-Nitranilin (Schmelzpunkt 110°). *m-Mononitroacet-m-xylidin* ($NHC_2H_3O : NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 6$) und *m-Mononitroacetmesidin* ($NHC_2H_3O : NO_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) lösen sich nicht in kalten Alkalilaugen und werden davon langsam theilweise verseift. Diese Thatsachen zeigen, dafs der basische Charakter des Anilins durch die Nitrogruppe am stärksten geschwächt wird, wenn diese in der o-, und am wenigsten, wenn sie in der m-Stellung steht, wie bereits Lellmann [2]) auf anderem Wege gefunden hatte. — In gleicher Weise wurden einige Nitroacetamidoverbindungen der Naphtalinreihe mit Kalilauge behandelt. *o-Mononitro-β-acetnaphtalid* [3]) (Schmelzpunkt 123°), welches die Nitro- und die Acetamidogruppe benachbart enthält, löst sich leicht in Kalilauge und bald darauf scheidet sich *α-o-Mononitro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_6NH_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 126°), aus. Was die Mononitroacetnaphtalide vom Schmelzpunkt 189° (γ-) resp. 170 bis 172° (α- und β-) anbelangt, so hatten Liebermann und Dittler [4]) erwiesen, dafs sie mit Kalilauge die gleichen Spaltungsproducte geben. Zum gleichen Resultate gelangte Lellmann [5]), nach welchem obiges Product vom Schmelzpunkt 189° das reine α-Nitroacetnaphtalid vorstellt. Nach Kleemann liefert das γ-Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 189°) von Liebermann und

---

[1]) JB. f. 1885, 883. — [2]) JB. f. 1884, 529. — [3]) Jacobson, JB. f. 1881, 478. — [4]) JB. f. 1874, 759, 761. — [5]) JB. f. 1884, 774.

Dittler nicht nur mit Kali dieselben Producte wie das α-Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 187°) von Lellmann (a. a. O.), sondern auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das gleiche Reactionsproduct, welches mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid das oben beschriebene Diacet-α-(p-)naphtylendiamin vom Schmelzpunkt 303 bis 304° bildet. In verdünnter, weingeistiger Kalilauge löst sich das bei 189° schmelzende Nitroacetnaphtalid leichter als das bei 170 bis 172° schmelzende, und zwar deswegen, weil das erstere feinere Krystalle bildet. Die tiefrothen Lösungen der Acetnitronaphtalide (Schmelzpunkt 190 und 170 bis 172°) in kalter Kalilauge erstarren bei eiwa 12stündigem Stehen unter Abscheiden des Mononitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 190° (Liebermann und Dittler[1]). — Das *Mononitrodiacet-p-phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 184° [2]) löst sich sehr leicht schon in kalter Kalilauge (1 : 2) mit Orangefarbe und ist schon nach wenigen Stunden völlig in Mononitromonoacet-p-phenylendiamin [3]) verwandelt, welches Ladenburg [3]) auf gleiche Weise, aber in der Wärme erhalten hatte (Schmelzpunkt 186°). Kleemann vermuthet, dafs bei diesem Vorgange in der Kälte die in o-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Acetyldruppe abgespalten werde, so dafs das gebildete *Mononitromonoacet-p-phenylendiamin* die Constitution $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, NHC_2H_3O_{[4]})$ habe. Da in dieser Verbindung somit die Nitro- zur Acetamidgruppe in m-Position stehe, so werde der Körper wie das m-Nitroacetanilid von kalter Kalilauge nicht rasch gelöst oder gar zersetzt. — Die Löslichkeit der oben erwähnten Nitroacetamine in Alkalien beruht auf der sauren Natur der in jenen enthaltenen Acetyl- und Nitrogruppen, in deren Folge der an Stickstoff gebundene Wasserstoff durch Alkalimetall vertreten werden kann. Die so entstehenden Salze sind nur in concentrirter Lösung beständig und werden durch Wasser in das Nitroacetamin und freies Alkali gespalten oder bei längerer Einwirkung in das Nitroamin und essigsaure Salz. Diese Annahme erklärt auch den Umstand, dafs

---

[1]) JB. f. 1873, 715; f. 1874, 759. — [2]) JB. f. 1874, 746. — [3]) JB. f. 1884, 675.

sich nitrirte Diacetamine in Kalilauge sehr leicht lösen und aus solchen Lösungen nicht durch Wasser, sondern erst durch Säuren oder Kohlensäure wieder gefällt werden, unterschiedlich von den Nitromonoacetaminen.

V. Merz und P. Müller[1]) haben die Entstehung von *Anilin* und *Diphenylamin* aus *Benzolphenol* sehr eingehend studirt. Sie kamen dabei zu den folgenden Schlufsfolgerungen. Etwas oberhalb 300° entstehen aus *Phenol* und *Chlorzinkammoniak*[2]) in reichlicher Menge Anilin und Diphenylamin, und zwar bei etwa 350° 70 Proc. vom Gewichte des Phenols. Zusatz von Salmiak läfst die Reaction schon bei niedrigerer Temperatur und ausgiebiger vor sich gehen. Im Allgemeinen nimmt die Ausbeute an Aminen mit der Menge von Chlorzinkammoniak und Chlorammonium zu, ferner mit der Reactionsdauer und innerhalb gewisser Grenzen mit der Höhe der Temperatur. Sehr geeignet ist eine Temperatur von etwa 330°. Die Hauptreaction erfolgt in den ersten 20 Stunden (bis über 80 Proc. an Aminen vom Gewichte des Phenols). Oberhalb 340 bis 350° nimmt die Menge kohleartiger Substanz rasch zu. Es entsteht um so mehr primäre und um so weniger secundäre Base, je mehr Chlorzinkammoniak und namentlich Salmiak zugegen, je niedriger die Temperatur und je kürzer die Reactionsdauer ist. Durch Erhitzen von *Diphenylamin* mit Salmiak oder besser mit Salmiak und Chlorzinkammoniak entsteht Anilin. Mit *Zinkoxyd* und Salmiak[3]) ergeben sich unter gleichen Temperaturverhältnissen etwas geringere Ausbeuten als mit Chlorzinkammoniak. Auch hier wirkt überschüssiger Salmiak der Bildung von Diphenylamin entgegen. Von gleicher Wirksamkeit wie Chlorzinkammoniak und Chlorammonium erwiesen sich *Bromzinkammoniak* und *Bromammonium*. Bei Ersetzung des Zinkoxyds in der Mischung mit Salmiak durch *Magnesia* geht die Reaction träger vor sich. *Salmiak* allein erzeugt bei 350° aus Phenol wenig[4]), bei 400° merklich Anilin und Diphenylamin. Zusatz von Chlorzink erhöht, aber weniger als

[1]) Ber. 1886, 2901. — [2]) JB. f. 1880, 622. — [3]) Drechsel, Monit. scientif. [3] 12, 326. Engl. Pat. — [4]) Vgl. Berthelot, JB. f. 1870, 540.

erwartet wurde, die Ausbeute. Entsprechend den Angaben von Dusard und Bardy[1]) wurde beim Erhitzen von Phenol (6 Thln.) mit Salmiak (15 Thln.) und concentrirter Salzsäure (12 Thln.) auf 320° etwas Anilin und Diphenylamin gebildet. — Concentrirte Salzsäure (2 Thle.) wirkt bei 300° nicht auf *Diphenylamin* ein, während sie bei 320° in erheblicher Menge Anilin und Phenol erzeugt. Als *Diphenylamin* (10 g) mit Salmiak (20 g) 20 Stunden auf 350 bis 360° erhitzt wurde, entstand etwas (0,5 g) Anilin. Bei Zusatz von Chlorzinkammoniak (20 g) und Verwendung von weniger Salmiak (10 g) stieg die Ausbeute an Anilin etwas (auf 0,8 g).

P. Gucci[2]) besprach abermals[3]) die Einwirkung von *Schwefelkohlenstoff* auf *m-Phenylendiamin*. Er hat die früher[4]) aufgeführte orangegelbe *Substanz* $C_{12}H_{13}N_3S_2$ (10 g) etwa $^1/_4$ Stunde mit absolutem Alkohol (200 ccm) fast zum Kochen erhitzt, wobei letzterer eine schön granatrothe Färbung annahm. Der Rückstand wurde noch dreimal in gleicher Weise behandelt, worauf derselbe ein schmutziggelbes Pulver vorstellte. Wegen der zu geringen Menge blieb letzteres unberücksichtigt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich beim Erkalten eine geringe Menge gelben Pulvers und beim Eingiefsen in Wasser eine orangegelbe, amorphe Substanz ab. Letztere wurde gewaschen, abgeprefst, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, wobei Zahlen resultirten, die der Formel $C_6H_4(NCS)_2$ eines *Disulfocarbonyl-m-phenylendiamins* entsprachen. Der Körper färbt sich beim Erhitzen zunächst intensiver, bläht sich bei 180° auf und zersetzt sich später, ohne zu schmelzen. Er löst sich schwer selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, sehr schwer in Benzin. Die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten krystallinische Rückstände. Ammoniak nimmt ihn leicht auf, ohne selbst in der Hitze Schwefelwassertoff daraus zu erzeugen. Bei langsamem Verdunsten scheidet sich ein gelber amorpher und dann ein rother krystal-

---

[1]) JB. f. 1872, 639. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 185. — [3]) JB. f. 1884, 693 f. 1885, 867. — [4]) JB. f. 1884, 694.

linischer Körper aus, welcher letztere anscheinend die unveränderte Substanz ist. — Das Disulfocarbonyl-m-phenylendiamin entsteht aus dem *sulfocarbonsauren Sulfocarbonyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4=[-NH-CS-NH].CS_2$[1]), beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff nach der Gleichung $C_6H_4=[-NH-CS-NH-].CS_2 = C_6H_4(NCS)_2 + H_2S$. Die früher [1]) als *Disulfocarbonyltri-m-phenylendiamin* aufgefaſste *Verbindung* $C_{20}H_{20}N_6S_2$ sieht Derselbe jetzt als *Disulfocarbonyl-m-phenylendiamin-Di-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NCS)_2.2C_6H_4(NH_2)_2$, an. Die Reaction zwischen m-Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff verläuft nach Gucci's Ansicht bei Einhaltung der von Ihm beobachteten Versuchsbedingungen [1]) in drei Phasen, welche sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken lassen: $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CS_2 = C_6H_4=[-NH-CS-NH].CS_2 + H_2S$; $C_6H_4=[-NH-CS-NH-].CS_2 = C_6H_4(CNS)_2 + H_2S$ und $C_6H_4(CNS)_2 + 2C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4(CNS)_2.2C_6H_4(NH_2)_2$.

E. Nölting und Th. Stricker [2]) veröffentlichten eine Abhandlung über *ein-* und *zweifach alkylirte m-Diamine.* Zur Darstellung der letzteren wurde in m-Stellung zur Amidogruppe nitrirtes Mono- und Diäthylanilin, sowie Monomethylanilin und Monoäthyl-p-toluidin in bekannter Weise mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Die beiden ersteren Nitroverbindungen wurden sowohl durch Aethyliren von m-Nitranilin als durch Nitriren der Aethylaniline erzeugt, das *Monomethyl-m-nitroanilin* nur durch Methyliren von m-Nitranilin. Die erhaltenen ein- und zweifach alkylirten m-Diamine liefern sämmtlich *Chrysoïdine*, Neutralfarben und dem Phenylenbraun analoge *Farbstoffe.* — Erhitzt man m-Nitranilin (16 g) mit Bromäthyl (14 g) und 25 procentiger Natronlauge (25 g) 12 Stunden auf 100 bis 110°, so entsteht *Monoäthyl-m-mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH(C_2H_5)$. Zur Isolirung des letzteren wird das Reactionsproduct in Salzsäure gelöst, salpetrigsaures Natrium hinzugesetzt und das ausfallende *Monoäthyl-m-mononitrophenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO,C_2H_5)$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, gelbe,

[1]) JB. f. 1885, 868. — [2]) Ber. 1886, 546.

bei 47° schmelzende Nädelchen bildet, mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht. Hierdurch trennt sich die Nitrosogruppe ab und das nunmehr durch Alkali gefällte Monoäthyl-m-nitroanilin bildet nach dem Krystallisiren aus Ligroïn oder Alkohol rothgelbe, bei 59 bis 60° schmelzende, auch in Aether leicht lösliche und mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtige Nadeln. Neben Monoäthyl-p-nitroanilin (etwas mehr als 50 Proc. vom Totalproducte) entsteht die vorige Verbindung auch beim Nitriren von in Schwefelsäure (1 kg) gelöstem Aethylanilin (50 g) unter guter Kühlung mit Salpetersäure (41,5 g) vom specifischen Gewichte 1,39, welcher Schwefelsäure (80 g) zugesetzt worden war. Man giefst nach einiger Zeit in Wasser, neutralisirt und destillirt die abfiltrirte Fällung mit Wasserdampf. Es geht neben dem m-Derivate nur sehr wenig der p-Verbindung[1]) über. Ersteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das aus demselben entstandene und in bekannter Weise isolirte *Monoäthyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5)$, bildet ein gelbliches, bei 276° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft sich schnell bräunendes Oel. Aus seiner Lösung in Aether fällt Salzsäuregas ein weifses, schmieriges und sehr hygroskopisches *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)NH(C_2H_5) . 2HCl$, welches im Vacuum über Kalk fest wird. *Monoäthylchrysoïdin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5)$, wird durch Zusatz von Diazobenzolchlorid zu einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aethyl-m-phenylendiamin und Aussalzen in Form seines *Chlorhydrats* gewonnen. Letzteres bildet nach dem Lösen, abermaligen Aussalzen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rothbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer. Es liefert mit Wasser und Alkohol orangefarbige Lösungen. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(C_2H_5) . HCl]_2 . PtCl_4$, resultirt aus wässeriger oder alkoholischer Lösung als ziegelrother, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Aethylchrysoïdin färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle etwas röthlicher als gewöhnliches Chrysoïdin. Die freie Base liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Erhitzt man

---

[1]) Vgl. Weller, JB. f. 1883, 704.

kurze Zeit und schwach Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (9 g) mit Aethyl-m-phenylendiaminchlorhydrat (10 g) und etwas essigsaurem Natrium, so entsteht *Aethylphenylenblau*, welches durch Kochsalz niedergeschlagen werden kann. Bei längerem Erhitzen der Lösung geht der Farbstoff durch Violett in Roth über. Eine Lösung von 2 Mol. salzsaurem *Aethyl-m-phenylendiamin* und 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium, mit etwas essigsaurem Natrium versetzt, giebt durch Aussalzen einen dem Manchesterbraun analogen Farbstoff. — *Monomethyl-m-mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH(CH_3)$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von m-Nitranilin (30 g) mit Jodmethyl (31 g) und Aetznatron (8,7 g) in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler dargestellt. Nach Verjagen des Alkohols wäscht man das Product mit Wasser und fällt durch Natriumnitrit *Monomethyl-m-mononitrophenylnitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)(CH_3)$, aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung aus. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und erscheint daraus in gelben, bei 68 bis 70° schmelzenden Krystallen. Durch Erhitzen der Nitrosoverbindung mit Salzsäure wurde das Chlorhydrat des Methyl-m-nitroanilins gebildet. Die daraus abgeschiedene freie Base löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sie bildet rothgelbe, bei 65 bis 66° schmelzende Nadeln. Das aus ihr durch Reduction hervorgehende *Monomethyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)NH(CH_3)$, ist ein gelbliches, bei 265 bis 270° (uncorrigirt) siedendes, an der Luft rasch braun werdendes und verharzendes Oel. Es verhält sich sonst der entsprechenden Aethylverbindung völlig analog. *Monomethylchrysoïdin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(NH_2)NH(CH_3)$, erhält man in ganz analoger Weise wie das Aethylchrysoïdin. Die aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak abgeschiedene freie Base stellt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rothgelbe Flocken vor, die aus mikroskopischen Prismen bestehen. Auf Seide und Baumwolle liefert sie ähnliche Nüancen wie Aethylchrysoïdin. — *Monoäthyl-m-mononitro-p-toluidin*, $C_6H_3[CH_{3[4]}, NO_{2[3]}, N_{[1]}H(C_2H_5)]$, wurde aus Monoäthyl-p-toluidin, welches nach der Reinigung durch Ueberführen in die Nitrosoverbindung und Zerlegen der letzteren bei 217° (uncorrigirt) siedete,

durch Lösen in 20 Thln. Schwefelsäure und Nitriren erhalten. Es bildete nach der Reingewinnung lange, flache, rothe, in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 47 bis 48°. Das daraus hervorgehende *Monoäthyl-m-toluylendiamin*, $C_6H_3[CH_{3[4]}, NH_{2[3]}, N_{[1]}H(C_2H_5)]$, ist eine gelbliche, bei 280 bis 283° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit. Das *Chlorhydrat* ist äufserst hygroskopisch, daher schwer zu reinigen. Die Base giebt alle charakteristischen Reactionen der m-Diamine. — *Diäthyl-m-nitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$, wurde sowohl durch Aethyliren von m-Nitranilin als durch Nitriren von Diäthylanilin dargestellt. Im ersteren Falle erhitzt man acht Stunden lang 20 g m-Nitranilin mit 46 g Jodäthyl und 12 g Aetznatron in alkoholischer Lösung im Wasserbade, verjagt den Alkohol, wäscht mit Wasser aus, löst in Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Zur Reinigung der *tertiären* Base wurde die Fällung mit Acetanhydrid behandelt, sodann mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Diäthyl-m-nitranilin bildete ein gelbes, seither nicht zum Krystallisiren zu bringendes Oel. Der Destillationsrückstand lieferte durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol *m-Monitromonoäthylacetanilid*, $C_6H_4(NO_2)_1N(C_2H_5, C_2H_3O)$, in hellgelben, bei 88 bis 89° schmelzenden Krystallen, welche durch Verseifen Mononitroäthylanilin ergaben. Als Diäthylanilin in der gleichen Weise, wie oben beim Monoäthylanilin angegeben, nitrirt wurde, fiel beim Eintragen der Reactionsflüssigkeit in Wasser ein gelber krystallinischer Niederschlag von *p-Mononitrodiäthylanilin* [1]) (Schmelzpunkt 77°) aus. Die Mutterlaugen enthielten obiges *m-Mononitrodiäthylanilin* (Diäthyl-m-nitranilin) neben einem Reste der p-Verbindung. Die Nitrirung verläuft in jeder Beziehung so, wie Groll [2]) angegeben hatte. Das *Diäthyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$, welches nach bekannter Methode aus der vorigen Verbindung erhalten wurde, ist ein gelbliches, gegen 270 bis 275° (uncorrigirt) siedendes Oel. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2 \cdot 2HCl$, bildet weifse, leicht in Wasser lösliche Blättchen. Es giebt mit salpetriger Säure Diazo-

---

[1]) JB. f. 1883, 756. — [2]) Dieser JB. Seite 827 f.

benzolchlorid und Nitrosodimethylanilin die Reactionen der m-Diamine.

W. Städel [1]) berichtete über Entalkylirung *tertiärer aromatischer Amine.* — *Phenacylbromid* [2]), $C_6H_5COCH_2Br$, erzeugt aus *Dimethylanilinbromhydrat* schon bei 150⁰ langsam und in sehr unvollständiger Weise *Monomethylanilinbromhydrat* und *Trimethylphenylammoniumbromid*, indefs *salzsaures Dimethylanilin* bei dieser Temperatur unverändert bleibt. Während ferner Acetylchlorid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich [3]) nicht einwirkt, reagirt *Acetylbromid* mit diesen unter gleichen Verhältnissen heftig und unter starker Wärmeentbindung. — Werden 2 Thle. reines Dimethylanilin rasch mit 1 Thl. reinem Bromacetyl bei gewöhnlicher Temperatur gemischt, so erhitzt sich die Masse bisweilen auf 70⁰. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet und beim Erkalten findet sich eine Krystallmasse. Diese löst sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Aus ersterer Lösung resultirt beim Verdunsten Trimethylphenylammoniumbromid, aus letzterer *Methylacetanilid* [4]), $C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$ (Schmelzpunkt 101⁰). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $2[C_6H_5N(CH_3)_2] + C_2H_3OBr = C_6H_5N(CH_3)_3Br + C_6H_5N(CH_3)C_2H_3O$. — Auch beim Vermischen von 2 Mol. *Dimethyl-m-chloranilin* mit 1 Mol. Acetylbromid trat starke Erwärmung ein. Es wurde schliefslich noch auf 70⁰ erhitzt. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte Masse löste sich theilweise in Wasser, der Rest in Aether. Erstere Lösung enthielt *Trimethyl-m-chlorphenylammoniumbromid*, welches beim Verdunsten in schönen, säulenförmigen Krystallen resultirte. Die Aetherlösung ergab beim Verdunsten eine gröfstentheils oberhalb 245⁰ destillirende Flüssigkeit. Das Destillat erstarrte leicht zu schönen, tafelförmigen Krystallen von *Methylacet-m-chloranilid*, $C_6H_4ClN(CH_3)C_2H_3O$. Die aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirte Verbindung schmolz bei 92,5⁰. Die Reaction war nach der Gleichung $2[C_6H_4ClN(CH_3)_2] + C_2H_3OBr$

[1]) Ber. 1886, 1947. — [2]) JB. f. 1883, 982. — [3]) Vgl. JB. f. 1874, 729. — [4]) JB. f. 1874, 730.

$= C_6H_4ClN(CH_3)_3Br + C_6H_4ClN(CH_3)C_2H_3O$ verlaufen. — Analog dem Dimethylanilin verhielt sich *Diäthylanilin* gegen Acetylbromid. Auch die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in obiger Weise. Es resultirten *Triäthylphenylammoniumbromid*, $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$, und *Aethylacetanilid*, $C_6H_5N(C_2H_5)C_2H_3O$[1]), nach der Gleichung $2[C_6H_5N(C_2H_5)_2] + C_2H_3OBr = C_6H_5N(C_2H_5)_3Br + C_6H_5N(C_2H_5)C_2H_3O$.

P. Bössneck[2]) studirte die Condensation *tertiärer aromatischer Amine* mit *Chloralhydrat*. — Der von Demselben[3]) früher durch Condensation von Chloralhydrat mit *Dimethylanilin* in Gegenwart von Chlorzink und Zerlegen des so entstandenen Dimethylamidophenyloxytrichloräthans mit Alkalien in der Hitze erhaltene Körper ist thatsächlich Dimethylamidobenzaldehyd, $C_6H_4(COH)N(CH_3)_2$. Und zwar ist er das p-Derivat, weil er durch Condensation mit Dimethylanilin Hexamethylparaleukanilin[4]) (Hexamethyltriamidotriphenylmethan), d. i. die Leukobase des Methylvioletts, liefert. Zur Ausführung dieser Synthese kann man den *p-Dimethylamidobenzaldehyd* mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 170° erhitzen, nach dem Erkalten das Chlorzink durch Wasser und das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf entfernen. Besser ist es, in das Gemisch von Dimethylanilin und p-Dimethylamidobenzaldehyd trockene Salzsäure bis zur Sättigung einzuleiten, ohne dabei abzukühlen, und darauf etwa eine Stunde im kochenden Wasserbade zu behandeln. Sodann wird verdünnt, schwach alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf verjagt. Die rückständige feste Masse liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 172 bis 173°). — Während die Spaltung des *Dimethylamidophenyloxytrichloräthans* mit wässeriger Kalilauge schlechte Ausbeuten an p-Dimethylamidobenzaldehyd lieferte, ergaben sich glatte Resultate beim Arbeiten mit berechneten Mengen alkoholischer Kalilösung. Es genügt, später den Alkohol zu verjagen, um den

---

[1]) JB. f. 1883, 708. — [2]) Ber. 1886, 365. — [3]) JB. f. 1885, 1296. — [4]) Vgl. daselbst Seite 927 f.

Aldehyd ziemlich rein zu erhalten. — Wie das Dimethylanilin liefert auch das *Diäthylanilin* mit Chloralhydrat und Chlorzink je nach der Reactionstemperatur verschiedenartige Condensationsproducte. Erhitzt man 20 Thle. Chloralhydrat, 50 Thle. Diäthylanilin und 10 Thle Chlorzink auf 100°, so wird die Masse rasch blaugrün und nach etwa fünf Stunden zähe. Wird jetzt in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, so hinterbleibt die Verbindung $[(C_2H_5)_2NC_6H_4-]_3 \equiv C-CH = [-C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$ als rein weifse Masse vom Schmelzpunkt 158°. Der Körper ist etwas leichter in Alkohol löslich als das analoge Methylderivat [1]), welches aus Chloralhydrat und Dimethylanilin entsteht. Wie dieses giebt jener bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff. Der ätherische Auszug des Rohproductes ergab nichts Krystallisirendes. Läfst man 20 g Chloralhydrat mit 60 g Diäthylanilin und 10 g Chlorzink etwa zwei Tage bei 40° stehen, löst in Salzsäure, versetzt mit Ammoniaküberschufs, schüttelt mit Aether aus, verjagt aus dessen Verdunstungsrückstande das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf, löst das Rückständige in starker Salzsäure und läfst stehen, so scheidet sich nach einigen Tagen *salzsaures Diäthylamidophenyloxytrichloräthan*, $CCl_3CH(OH)C_6H_4N(C_2H_5)_2 . HCl$, in deutlich ausgebildeten Würfeln ab. Die freie Base — das *Diäthylamidophenyloxytrichloräthan* —, welche aus dem Chlorhydrate durch Alkali abgeschieden wurde, liefs sich nicht krystallisirt erhalten, sondern nur als gelbes Oel. Die Base wird durch Alkalien in der Hitze in Chloroform und *p-Diäthylamidobenzaldehyd*, $C_6H_4(COH)N(C_2H_5)_2$, gespalten. Dieser ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in Wasser löslich, aus welchem letzteren er in Nadeln vom Schmelzpunkt 41° krystallisirt. — Die bezeichnete Methode scheint ein einfaches Verfahren abzugeben, um von tertiären aromatischen Aminen und von Chloralhydrat aus zu p-substituirten aromatischen Aldehyden zu gelangen.

---

[1]) JB. f. 1878, 453; f. 1885, 1295.

A. Claus und H. Hirzel[1]) haben die Vermuthung von Claus und Howitz[2]), dafs bei Einwirkung von Kalilauge auf *quaternäre, vom Anilin abstammende gemischte Alkylammoniumjodide* stets die kohlenstoffreichsten Alkylreste abgespalten würden, für die Methyl und Aethyl neben Propyl enthaltende Ammoniumbase bestätigt gefunden. Es ergab sich auch hier[2]), dafs es bei der Darstellung des *Methyläthylpropylaniliniumjodids* gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man die drei Alkylreste in das Anilin einführt. Das Additionsproduct von Jodmethyl mit *Aethylpropylanilin*, dasjenige von Jodäthyl mit *Methylpropylanilin* und Jodpropyl mit *Methyläthylanilin* sind unter einander identisch. — Zur Darstellung von *Methylpropylanilin*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7)$, wurde Methylanilin etwa acht Stunden hindurch mit Jodpropyl auf dem Wasserbade erhitzt, das krystallinisch erstarrende Product in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und darauf die abgezogene wässerige Flüssigkeit alkalisch gemacht. Die rectificirte ölige Base siedet bei 212° (uncorr.). Sie gleicht in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen völlig dem Anilin. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) . HCl$, erhält man durch Verdampfen der salzsauren Lösung der Base, wiederholtes Zusetzen von Wasser und Verdampfen in krystallinischer Form. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt bei 106° (uncorr.), wenn es ganz trocken ist. Um *Methylpropylanilinäthyljodid*, $C_6H_5N(CH_3, C_3H_7) . C_2H_5J$, zu erhalten, erhitzt man die vorige Base acht Stunden mit Jodäthyl am Rückflufskühler auf dem Wasserbade und wäscht mit Aether. Das zähe, honigdicke Product löste sich leicht in Wasser und war nicht zum Erstarren zu bringen. Beim einstündigen Kochen desselben mit starker Kalilauge entstehen Methylanilin vom Siedepunkt 202 bis 205°[3]), Jodkalium und Propylalkohol. Ersteres wurde noch durch die Ueberführung in *Dimethyläthylaniliniumjodid* (*Methyläthylanilinmethyljodid*)[2]) näher charakterisirt. — Um *Aethylpropylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7)$, zu erhalten, kann man *Propylanilin*[4]) mit Aethylbromid oder *Aethylanilin* mit Propylbromid behandeln. Die letztere Operation geht

---

[1]) Ber. 1886, 2785. — [2]) JB. f. 1884, 685 f. — [3]) JB. f. 1884, 686. — [4]) JB. f. 1883, 700.

schneller vor sich und verlangt nur mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade, während die erstere mehrere Tage erfordert. Das resultirende *bromwasserstoffsaure Aethylpropylanilin*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7).HBr$, ist krystallisirt. Man schüttelt seine wässerige Lösung mit Aether aus und zersetzt die abgezogene wässerige Flüssigkeit mit Aetzkali. Das *Aethylpropylanilin* ist ein hellgelbes, bei 216° (uncorr.) siedendes Oel. Sein *Chlorhydrat* krystallisirt, wie das des Methylpropylanilins, nur in Abwesenheit freier Salzsäure und wird wie dieses erhalten. Es schmilzt bei 131° (uncorr.). Die Addition von Jodmethyl an Aethylpropylanilin erfolgt leicht. Das entstehende *Aethylpropylanilinmethyljodid*, $C_6H_5N(C_2H_5, C_3H_7).CH_3J$, bildet einen nicht krystallisirenden Syrup von den Eigenschaften des Methylpropylanilinäthyljodids. Durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erfolgte vollständige Zersetzung unter Erzeugung von Methyläthylanilin. — Um *Methyläthylanilinpropyljodid*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5).C_3H_7J$, zu gewinnen, mufs Methyläthylanilin [1]), dessen *Chlorhydrat* in analoger Weise wie die Methyl- und Aethylpropylanilinchlorhydrate (siehe oben) sich krystallisirt erhalten läfst und dann eine bei 114° (uncorr.) schmelzende, sehr hygroskopische Masse vorstellt, mit Propyljodid acht Stunden lang auf 145 bis 150° erhitzt werden. Das resultirende *Methyläthylanilinpropyljodid* ist dickflüssig, in Wasser löslich, nicht krystallisirbar und identisch mit den beiden zuvor beschriebenen quaternären Ammoniumjodiden. Der Körper zersetzt sich schon in wässeriger Lösung beim Durchschütteln mit Aether in Propylalkohol und jodwasserstoffsaures Methyläthylanilin. Ferner erfolgt diese Umsetzung auch beim Verdampfen der wässerigen Lösung für sich, also in Abwesenheit von Kalilauge.

K. H. Mertens [2]) berichtete über die Nitrirung von *Mono-* und *Dimethylanilin* mit verdünnter Salpetersäure. Er erhielt dabei mehrere Verbindungen, von welchen einige beim Kochen mit rauchender Salpetersäure *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmethylnitroamin* [3]), andere aber *Trinitromonomethylanilin*

---

[1]) JB. f. 1884, 686. — [2]) Ber. 1886, 2123. — [3]) Vgl. bei Mertens, Ber. 1877, 995 (in den JB. nicht übergegangen); ferner JB. f. 1883, 704 (Romburgh).

(*Dinitrophenylmethylnitroamin*) lieferten. — Wird Dimethylanilin (500 g) in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von roher Salpetersäure (6 Liter) und Wasser (6 Liter) langsam und unter dauerndem Kühlen eingetragen, so geht die Farbe schliesslich in Dunkelbraun und dann unter Trübung der Lösung plötzlich in Orangegelb über. Der nach einigen Stunden abfiltrirte gelbe Krystallbrei liefert durch Waschen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das (α-) *Dinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$ [1]), vom Schmelzpunkte 87° in einer Ausbeute von 116 Proc. des angewandten Dimethylanilins. Der Körper bildet grofse, schwefelgelbe Nadeln mit bläulichem Reflex oder durchscheinende Prismen, je nachdem er aus Alkohol oder Benzol krystallisirt wird. Er löst sich leicht in Salzsäure, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Alkohol, schwer in kochendem Wasser und Aether. Die Vermuthung von Lippmann und Fleifsner [2]), dafs in der früheren Abhandlung von Mertens [3]) die Angabe des Schmelzpunktes zu 87° auf einem Druckfehler beruhe und in 78° zu berichtigen sei, ist nach Demselben unbegründet. Beim Erhitzen des Dinitrokörpers mit 10proc. Kalilauge entstehen glatt Dimethylamin und das Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) vom Schmelzpunkte 114°, resp. dessen Kaliumsalz. Das Dinitrodimethylanilin hat danach die Constitution $C_6H_3(NO_2)_{2[2\text{ u. }4]}N_{[1]}(CH_3)_2$. Beim Kochen desselben mit rauchender Salpetersäure entsteht nur das bei 127° schmelzende Tetranitromonomethylanilin [4]). Das Dinitrodimethylanilin löst sich leicht in Salzsäure, scheidet sich aber beim Eindampfen der Lösung oder auf Wasserzusatz wieder aus. Leitet man bei niedriger Temperatur trockenes Salzsäuregas über Dinitrodimethylanilin, so findet eine der Formel $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 . HCl$ des *Chlorhydrates* entsprechende Gewichtszunahme statt. Das Product bildet eine blafsgelbe, krümlige Masse, die beim Liegen an der Luft in wenigen Tagen, bei etwa 70° unter stürmischer Gasentwickelung alle Salzsäure abgiebt und die unver-

---

[1]) Siehe Anmerkung [8]) auf voriger Seite. — [2]) Vgl. Deren JB. f. 1885, 870 citirte Abhandlung. — [3]) Ber. 1877, 995 (in den JB. nicht übergegangen). — [4]) JB. f. 1883, 704.

änderte Base hinterläfst. Aus der salzsauren Lösung der letzteren fällt Platinchlorid einen schweren, körnigen Niederschlag oder grofse, braunrothe, durchsichtige Pyramiden des *Chloroplatinats*, $(C_8H_9N_3O_4 . HCl)_2 . PtCl_4$. Letzteres wird durch Wasser und Alkohol, sowie durch Erhitzen auf über 80° zersetzt. Es läfst sich aus einer Lösung von Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisiren. — Wird Dimethylanilin zu rasch oder ohne genügend abzukühlen in verdünnte Salpetersäure eingetragen, so tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein und es resultirt eine schwarzbraune, halbfeste Masse. Beim Auskochen der letzteren mit Alkohol hinterbleiben bis zu 15 Proc. des angewandten Dimethylanilins an hellorange gefärbtem Pulver. Durch Krystallisiren des letzteren aus kochendem Phenol resultirt ein *Isodinitrodimethylanilin*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$, in schönen, glänzenden, goldbraunen Blättchen, welche sich über 250° schwarz färben und bei 272° vollständig zersetzen. Wird diese Verbindung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann mit rauchender Salpetersäure gekocht, so entsteht nur *Trinitromonomethylanilin* (*Dinitrophenylmethylnitroamin*), $C_6H_3(NO_2)_2N(NO_2, CH_3)$, welches aus der heifsen Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in gelben, durchsichtigen Blättern gefällt wird. Es löst sich in Phenol und Anilin, und explodirt oberhalb 220°. — Das durch Nitrirung des Dimethylanilins mit verdünnter Salpetersäure resultirende Rohproduct giebt beim Kochen mit rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Tetra- und Trinitromonomethylanilin. Diese lassen sich durch Toluol oder heifsen Alkohol von einander trennen, in welchen Flüssigkeiten das Trinitroderivat unlöslich ist. Diese Verbindung wird nur von sehr starker Kalilauge angegriffen, wobei Methylamin entsteht, sowie salpetrige Säure, Salpetersäure und wahrscheinlich Dinitrophenol. Bei gleicher Behandlung verhält sich das Tetranitromonomethylanilin analog; es liefert Pikrinsäure. Wird das Trinitromonomethylanilin mit wenig Phenol, Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin oder Nitrobenzol gekocht, so entsteht *Tetranitrodimethylazobenzol*, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3) - (CH_3)NC_6H_3(NO_2)_2$. Wendet man, was am zweckmäfsigsten ist, Phenol an, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Durch Auskochen derselben mit Alko-

hol und einmaliges Umkrystallisiren aus Phenol resultirt der Körper in feuerrothen, feinen Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heifsem Phenol löslich sind. Dieselben färben sich oberhalb 200° allmählich dunkler bis zur völligen Zersetzung. Durch kochende Salpetersäure wird die Verbindung glatt in das Trinitromonomethylanilin verwandelt. Kochende Kalilauge, sowie Zinn und Salzsäure lassen den Azokörper unverändert. — Wird *Monomethylanilin* (10 g) mit einem Gemische von Salpetersäure (100 g) und Wasser (50 g) vorsichtig bis auf 60° erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün und dann plötzlich braun. Das in Alkohol vollständig lösliche, ölige, schwarze Reactionsproduct giebt durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wiederum das obige Trinitromonomethylanilin.

P. van Romburgh[1]) machte Mittheilungen über das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens[2]) — Der von Letzterem aus Seinem angeblichen *Dinitrophenylmethylnitroamin* mit Phenol erhaltene rothe Körper[2]) wäre nicht als *Tetranitrodimethylazobenzol*, sondern als *Tetranitrodimethylhydroazobenzol* zu bezeichnen, wenn man die von Mertens[2]) angegebene Formel $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)-(CH_3)N(NO_2)_2C_6H_3$ dieses Productes als die richtige auffafst (siehe unten). — Wird *Tetranitromonomethylanilin* (*Trinitrophenylmonomethylnitroamin*), $C_6H_2(NO_2)_{3[2,4,6]}N_{[1]}(CH_3, NO_2)$[3]), mit Phenol gekocht und die rothbraune Lösung in Alkohol gegossen, so scheidet sich bei einigem Stehen *Trinitromonomethylanilin* (*Methylpikramid*), $C_6H_2(NO_2)_3NH(CH_3)$[4]), aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 111° schmilzt. — Bei gleicher Behandlung liefert *Trinitrophenylmonoäthylnitroamin* (*Tetranitromonoäthylanilin*[5]) das *Trinitromonoäthylanilin* (*Aethylpikramid*) vom Schmelzpunkte 84°[6]). Letzteres geht, wie seine *Homologen*, beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) vollständig und ohne Gasentwickelung in das Nitroamin über. — Der oben erwähnte rothe Körper von Mertens[2])

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 240. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f. 1883, 704. — [4]) Daselbst S. 705. — [5]) Daselbst S. 704, 707. — [6]) Daselbst S. 706.

löst sich ebenfalls in kalter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) ohne Entwickelung von Gasen oder rothen Dämpfen auf, indem er glatt und sofort in *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (*Trinitromonomethylanilin*, *Methylpikramid* [1]) übergeht. — Derselbe stellte nach dem Verfahren von Michler und Pattinson [2]) durch Erhitzen von Dimethylanilin mit concentrirter Schwefelsäure *Tetramethylbenzidin* dar und behandelte dieses mit verdünnter Salpetersäure, wobei ein Körper resultirte, der sehr dem vermeintlichen *Isodinitrodimethylanilin* von Mertens [3]) ähnelte. Beim Kochen dieses Productes mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 ergab sich das angebliche *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* von Mertens [3]), und aus letzterem durch Kochen mit Phenol der auf gleiche Weise von Diesem aus Seinem Dinitrophenylmonomethylnitroamin gewonnene rothe Körper $C_{14}H_{12}N_6O_8$. Diese letztere Substanz kann im Schmelzröhrchen einige Secunden lang auf 290° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Kalte, rauchende Salpetersäure löst sie ohne Gasentwickelung auf und erzeugt glatt ein gelbes *Nitroamin*, welches bei 230 bis 231° explodirt. Entgegen den Angaben von Mertens [3]) wird jener rothe Körper durch Zinn und Salzsäure langsam angegriffen und gelöst. Aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich bisweilen beim Erkalten weiſse Krystalle aus. Auch das vermeintliche *Isodinitrodimethylanilin* und das sogenannte *Dinitrophenylmonomethylnitroamin* (Mertens) werden nur schwer reducirt. Romburgh hält das Isodinitrodimethylanilin von Mertens, sowie die von Diesem beschriebenen Derivate jenes Körpers für Abkömmlinge des *Benzidins*. Das Isodinitrodimethylanilin wäre ein *Tetranitroderivat*, $C_{16}H_{16}N_6O_8$, des *Tetramethylbenzidins*, welches letztere bei dem Arbeitsmodus von Mertens durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure aus dem Dimethylanilin hervorgegangen sein würde. Das obige rothe Product aus dem sogenannten Dinitrophenylmonomethylnitroamin und Phenol wäre ein *Tetranitrodimethylbenzidin*, $C_{14}H_{12}N_6O_8$.

---

[1]) JB. f. 1883, 705. — [2]) JB. f. 1881, 467. — [3]) Dieser JB. S. 823.

R. Möhlau[1]) studirte die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf *p-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.* 200 g des letzteren wurden mit 1000 g der ersteren (spec. Gewicht 1,2) allmählich auf 100 bis 105° erhitzt, wobei die Farbe der Lösung nach und nach von Dunkelgelb in Rothgelb überging. Die Reaction beansprucht nach völliger Auflösung des Salzes etwa noch 1/4 Stunde und ist beendet, sobald eine Probe der Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Alkalilauge kein Nitrosodimethylanilin mehr abscheidet. Die nach 24stündigem Stehen des Reactionsproductes abgeschiedenen farblosen Krystalle erwiesen sich als *salzsaures p-Dichlor-p-phenylendiamin.* Aus ihrer wässerigen Lösung scheidet Ammoniak das freie *p-Dichlor-p-phenylendiamin*, $C_6H_2(NH_2)_{2[1 u. 4]}(Cl)_{2[2 u. 5]}$, ab, welches aus siedendem Wasser in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° krystallisirt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure giebt diese Base *p-Dichlorchinon* (Schmelzpunkt 159°), $C_6H_2Cl_2O_2$; in verdünnter salzsaurer Lösung führt Chlorkalk dieselbe in *Dichlorchinondichlordiimid*, $C_6H_2Cl_2 = [-NCl-NCl-]$, über, welches aus Aether in farblosen, bei 134 bis 135° schmelzenden, theilweise schon früher sublimirenden Prismen krystallisirt. — Die Mutterlauge von den obigen Krystallen des salzsauren p-Dichlor-p-phenylendiamins schied beim Eintragen in 1500 g Natronlauge vom spec. Gewicht 1,4 ein schweres, dunkles Oel ab, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen dieses Auszuges durch Verdunstenlassen des letzteren isolirt wurde. Das Oel zersetzt sich bei 130 bis 140° unter gewöhnlichem Drucke total, indem sich eine poröse Kohle und gelbliche, penetrant riechende Dämpfe erzeugen. Unter nur 4 mm Quecksilberdruck ging die Hauptmenge des Oeles bei 220° über, während der Rückstand sich vollständig zersetzte. Das Destillat ging nunmehr unter Luftdruck zum gröſseren Theile bei 257 bis 258° über und ein kleinerer Theil zwischen 260 und 270°. Der Rest zersetzte sich wiederum vollständig. Bei nochmaliger Rectification der Fraction vom Siedepunkt 257 bis 258° im Wasserstoffstrome entstand *Dimethyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}N_{[4]}(CH_3)_2$.

[1]) Ber. 1886, 2010.

Um Spuren des letzteren in einer wässerigen Lösung nachzuweisen, kocht man diese in einem Reagensglase auf, welches durch ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Filterchen verschlossen ist. Namentlich beim Abkühlen färbt sich die Spitze des letzteren grün, wenn jene Base vorhanden ist. Aus letzterer liefs sich einerseits durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Benzochinon (Schmelzpunkt 116°), andererseits nach bekannten Methoden [1]) das *Methylenblaujodid*, $C_{16}H_{18}N_3SJ$, gewinnen. Der Rückstand von der Destillation des Dimethyl-p-phenylendiamins gab bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Spuren von Chinon nur das p-Dichlorchinon vom Schmelzpunkt 159°. Als die verdünnte, salzsaure Lösung jenes Rückstandes mit Chlorzink versetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit Eisenchlorid oxydirt und mit Chlorzink gefällt wurde, resultirte ein *Dichlormethylenblau* und aus diesem mit Jodkalium ein *Dichlormethylenblaujodid*, $C_{16}H_{16}N_3SCl_2J$, welches aus heifsem Wasser in, dem gewöhnlichen Methylenblaujodid ähnlichen, bronceglänzenden Nadeln krystallisirte. Jene über 258° siedenden Antheile des Basengemisches enthielten demnach vorwiegend *Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin*, $C_6H_2(Cl)_{2[2\,u.\,5]}(NH_2)_{[1]}N_{[4]}(CH_3)_2$. Beim Uebergange in Dichlormethylenblau büfst je 1 Mol. dieser Base 1 At. Chlor ein. Dem Leukokörper des Dichlormethylenblaus kommt wahrscheinlich die Constitution zu: $NH=[-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-,$ $-C=CH-CCl=CN(CH_3)_2-CH=C-]=S$. — Salzsäure wirkt nach Vorstehendem gleichzeitig reducirend und chlorirend auf das p-Nitrosodimethylanilin ein, und zwar gemäfs der Gleichung: $(CH_3)_2NC_6H_4(NO) + 4\,HCl = (CH_3)_2NC_6H_4(NH_2) + H_2O + 4\,Cl$ $= (CH_3)_2NC_6H_2Cl_2(NH_2) + H_2O + 2\,HCl$, indem Dimethyl-p-phenylendiamin und Dimethyldi-p-chlor-p-phenylendiamin entstehen. Letzteres geht partiell weiter in Di-p-chlor-p-phenylendiamin über.

A. Groll [2]) erhielt bei der Nitrirung von *Dimethylanilin* in Gegenwart von Schwefelsäure, entgegen den Angaben von Nöl-

[1]) JB. f. 1883, 1819. — [2]) Ber. 1886, 198.

ting und Collin[1]), neben dem *p-Mononitrodimethylanilin* stets auch das m-Derivat, und zwar dieses in überwiegender Menge. 200 g Dimethylanilin wurden unter starker Kühlung in 4000 g Schwefelsäure von 66° B. eingetragen, und wurde danach ein abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure von 38° B. und 600 g Schwefelsäure von 66° B. tropfenweise hinzugefügt, derart, daſs die Temperatur nicht über + 5° stieg. Die nach 46 stündigem Stehen in Eiswasser (10 l) gegossene Flüssigkeit lieſs das p-Nitrodimethylanilin ausfallen. Ein Rest an letzterem wurde durch vorsichtigen Zusatz von Sodapulver niedergeschlagen. Eine gröſsere Menge kohlensaures Natrium fällt sodann das *m-Mononitrodimethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$, neben schwefelsaurem Natrium aus. Man erschöpft den Niederschlag mit heiſsem Alkohol, aus dem das neue Nitroderivat in groſsen, rothen, bei 60 bis 61° schmelzenden und bei 280 bis 285° unter partieller Zersetzung destillirenden Prismen auskrystallisirt. Dasselbe liefert zwar auch ein *Chlorhydrat*, besitzt aber schwächere basische Eigenschaften als die entsprechende Aethylverbindung (siehe unten). 200 g Dimethylanilin lieferten 50 bis 60 g reines p- und 160 bis 170 g reines m-Nitrodimethylanilin. — Als mit *Diäthylanilin* in der vorstehend für das Dimethylanilin beschriebenen Weise verfahren wurde, entstand ebenfalls in überwiegender Menge *m-Mononitrodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(C_2H_5)_2$, neben *p-Mononitrodiäthylanilin* [2]). Das letztere zeigte die von Lippmann und Fleiſsner[2]) angegebenen Eigenschaften. Das m-Derivat wurde dem erhaltenen Gemische mit Glaubersalz durch Aether entzogen. Es bildete ein tief gelbes, bei 288 bis 290° siedendes, in Salzsäure mit röthlicher Farbe leicht lösliches, durch Wasser wieder theilweise fällbares Oel. Sein *Chloroplatinat* krystallisirt schwieriger als dasjenige des p-Derivates. — Durch vorsichtige Reduction des m-Nitrodimethylanilins mit Eisen und Salzsäure in der Hitze, Ausfällen des Eisens mit Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Destillation des getrockneten Verdunstungsrückstandes des letzteren im Wasserstoffstrome resultirte *m-Monoamidodimethylanilin* oder *Di-*

---

[1]) JB. f. 1884, 662. — [2]) JB. f. 1883, 756.

methyl-m-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$, als ein Oel vom spec. Gewicht 0,995 bei 25°, das unter 740 mm Barometerdruck bei 268 bis 270° überging. Dasselbe färbte sich an der Luft rasch dunkel, erstarrte bei — 15° nicht, löste sich leicht in Salzsäure und ergab damit, wie mit Schwefelsäure, gut krystallisirende Salze, namentlich mit letzterer. Mit salpetriger Säure entsteht aus der Base ein dem Bismarckbraun sehr ähnlicher *Farbstoff*. Das mit Diazobenzolchlorid zu erhaltende *Dimethylchrysoïdinchlorid* krystallisirt in kleinen, verfilzten Nadeln und färbt die thierische Faser etwas röther als Chrysoïdin. — In gleicher Weise wie die Methylverbindung verhält sich m-Nitrodiäthylanilin gegen nascirenden Wasserstoff. Das analog bereitete *m-Monoamidodiäthylanilin* resp. *Diäthyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)N(C_2H_5)_2$, ist ein schwach gelbes, bei 276 bis 278° siedendes Oel, welches mit Salz- und Schwefelsäure krystallisirende Salze liefert und an der Luft schnell dunkel wird. Dasselbe reagirt ebenfalls mit salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid. — Aromatische Aldehyde wirken sehr heftig auf die beschriebenen m-Derivate ein.

E. Nölting [1]) bemerkt bezüglich der Mittheilung Groll's [2]) über das Auftreten von *m-Mononitrodimethylanilin* beim Nitriren des Dimethylanilins in Gegenwart von Schwefelsäure, dafs Er und Collin [3]) bei Ihren früher angestellten Versuchen die Mutterlaugen von dem durch Wasserzusatz direct ausgefällten p-Mononitrodimethylanilin nicht weiter untersucht hätten. Die neuerdings angestellten Versuche Desselben bestätigten die Angaben Groll's über jenes m-Derivat, welches in reichlicher Menge auftrat.

W. Städel und H. Bauer [4]) haben die Methylirung des *m-Mononitroanilins* ausgeführt. Die über das dabei entstehende *m-Mononitrodimethylanilin* gemachten Beobachtungen stimmen mit denjenigen von Groll [5]) und Nölting [6]) vollkommen überein. Städel und Bauer machten für die Darstellung des m-Mono-

---

[1]) Ber. 1886, 545. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f. 1884, 662. — [4]) Ber. 1886, 1939. — [5]) Dieser JB. S. 828. — [6]) Siehe die vorige Abhandlung.

nitrodimethylanilins von Ihrer[1]) Erfahrung Gebrauch, dafs bei Anwendung der *Bromhydrate* die *Alkylirung aromatischer Basen* bei erheblich niedrigerer Temperatur erfolgt, als mit den Chlorhydraten. Bromwasserstoffsaures m-Nitranilin wurde einige Stunden mit Methylalkohol erhitzt, wobei leicht bromwasserstoffsaures m-Nitrodimethylanilin und *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid* entstanden. Letzteres geht beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser, sowie Eindampfen der resultirenden Lösung leicht in m-Nitrodimethylanilin über. Nebenher bilden sich dabei geringe Mengen von Trimethylamin und m-Nitrophenol. — Das *bromwasserstoffsaure m-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NO_2)NH_2 . HBr$[2]), ergiebt sich durch Lösen von fein vertheiltem m-Nitroanilin (1 Mol.) in kalter 45 procentiger Bromwasserstoffsäure (etwas mehr als 1 Mol.) und Erkaltenlassen der heifs gewordenen Flüssigkeit in grofsen, glänzenden, blätterigen Krystallen. Diese werden leicht von Wasser aufgenommen und in dieser Lösung beim Erhitzen theilweise zersetzt, indem sich m-Nitroanilin als grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag abscheidet. — Behufs der Methylirung erhitzt man, sofern man vorwiegend *m-Mononitrodimethylanilin* erzeugen will, 1 Mol. jenes Salzes mit etwas mehr als 2 Mol. Methylalkohol auf 100°, nicht höher. Es entsteht unter diesen Verhältnissen nur wenig Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid. Will man zugleich gröfsere Mengen des letzteren erhalten, so ist es am besten, m-Nitroanilinbromhydrat mit etwas mehr als 3 Mol. Methylalkohol etwa acht bis zehn Stunden im Wasserbade zu erhitzen. Die resultirende, farblose Krystallmasse liefert durch Erwärmen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure eine Lösung von m-Nitrodimethylanilin und einen Rückstand von reinem *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromid*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Br$. Der letztere Körper löst sich nicht leicht in Wasser und erscheint aus solchem in schönen, farblosen Säulen. Kochendes Wasser zersetzt ihn nicht. Frisch gefälltes Chlorsilber führt denselben in heifser, wässeriger Flüssigkeit rasch und vollständig in *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumchlorid*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Cl$,

---

[1]) JB. f. 1883, 708. — [2]) Daselbst S. 686.

über, welches sich beim Erkalten in schönen, dem Bromide sehr ähnelnden, farblosen, säulenförmigen Krystallen ausscheidet. Frisch gefälltes Silberoxyd und langsamer auch Bleioxyd liefern in Gegenwart von Wasser mit den beiden vorstehend genannten Körpern eine schwach gelbrothe, deutlich nach Trimethylamin riechende und stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Diese zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und giebt beim Kochen *m-Nitrodimethylanilin*. Die Isolirung des jedenfalls in der Lösung enthaltenen *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrats* gelang nicht. Die Flüssigkeit gab beim Eindunsten, in möglichst geringer Wärme und später über Aetzkali, neben Krystallen von m-Nitrodimethylanilin und einem, *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumcarbonat* enthaltenden, dunkelrothen Syrup, sehr geringe Mengen in Wasser leicht löslicher, grüner Krystalle, die nicht untersucht werden konnten. Während des Einengens trat deutlicher Trimethylamingeruch auf. Als eine aus dem Bromide der Ammoniumbase und der molekularen Menge kohlensauren Silbers dargestellte wässerige Lösung jenes Carbonats vorsichtig verdunstet wurde, traten im Wesentlichen die gleichen Erscheinungen auf; nur bildeten sich die grünen Krystalle nicht und der Geruch nach Trimethylamin war nur äußerst schwach. Die grünen Krystalle hielten Dieselben anfangs für das *m-Nitrophenolsalz* des *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrats* (S. 832). Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auffassung untersuchten Sie, ob bei der Zersetzung des Ammoniumbromides mit Silberoxyd und Wasser auch m-Nitrophenol entsteht. Zu diesem Zwecke wurde die Reactionsflüssigkeit in einer Retorte stark eingedampft, das zur Entfernung des m-Nitrodimethylanilins wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Destillat mit Salzsäure neutralisirt und gleichfalls eingedampft. Dabei resultirte eine namhafte Menge des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumchlorids in Krystallen. Die Mutterlauge lieferte mit Platinchlorid zuerst in schön gelben Blättern das *Chloroplatinat*, $[C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, des Ammoniumchlorids und das Filtrat von diesem Körper bei langsamem Verdunsten eine kleine Menge des Chloroplatinats des Trimethylamins. Der obige Destillationsrückstand der Lösung der Ammoniumbase gab nach dem Neutralisiren mit Salz-

säure an Aether *m-Mononitrophenol* (Schmelzpunkt 97 bis 98°) ab, während in der wässerigen Flüssigkeit das Chlorid der Ammoniumbase verblieb. — Das *m-Mononitrodimethylanilin*, $C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2$[1]), wird leicht und glatt durch kurzes (zweistündiges) Erhitzen der wässerigen Lösung des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrats auf 150° gebildet. Den Angaben Groll's[1]) über den Körper fügen Dieselben hinzu, dafs er ziemlich leicht mit Wasserdampf flüchtig sei und aus Benzol oder besser aus Aether in prachtvollen, grofsen, monoklinen Krystallen erscheine. Zufolge der krystallographischen Untersuchung von Seiten A. Keller's beträgt die Neigung der Klinodiagonale 59° 09′ und ist $\breve{a} : \bar{b} : \dot{c}$ = 0,9123 : 1 : 0,6758. Die beobachteten Formen waren A und $B = \infty P$, $a = P$, $o = 0P$, $b = \infty \mathfrak{P}$, $b' = \infty \mathfrak{P}$ und $a' = mPn$. Die Krystalle waren lang säulenförmig nach A und unvollkommen spaltbar. Die gemessenen Winkel betrugen $A : A$ = 103° 48′, $A : a$ = 120° 28′ und $a : a$ = 113° 41′ 30″. Den Schmelzpunkt des m-Nitrodimethylanilins fanden Dieselben zu 59 bis 60°. — Zinn und Salzsäure reduciren die Verbindung leicht zu *m-Amidodimethylanilin*, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$[2]). Das *Chlorzinndoppelsalz* des letzteren ist leicht löslich. Das daraus erhaltene *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2 . HCl$, bildet schöne prismatische Krystalle. Die freie Base erstarrt bei — 20° noch nicht und siedet bei 258°. Das aus ihr mit Essigsäureanhydrid gewonnene *Acetyl-m-amidodimethylanilin*, $C_6H_4(NHC_2H_3O)N(CH_3)_2$, erscheint aus verdünntem Weingeist in sehr schönen, bei 87° schmelzenden Nadeln. — Vermischt man eine in der Kälte frisch bereitete wässerige Lösung von Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrat mit der äquivalenten Menge m-Nitrophenol, so scheiden sich beim Stehen schöne, grofse, orangerothe Tafeln des *m-Nitrophenolsalzes*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}(CH_3)_3{-}O_{[3]}C_6H_4(NO_2)_{[1]} . 3H_2O$, des *Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydrats* aus. Dieser Körper löst sich ziemlich leicht und unzersetzt in Wasser. Er schmilzt bei 62°. Die oben erwähnten grünen Krystalle konnten nicht die gleiche Substanz vorstellen.

---

[1]) Siehe Groll a. a. O. und Nölting a. a. O. — [2]) Siehe Groll a. a. O.

V. Merz und W. Weith[1]) haben ein *Dithio-* und ein *Dioxyderivat* des *Dimethylanilins* dargestellt. Die betreffenden Versuche reichen nach Angabe von V. Merz um etwa acht Jahre zurück. Sie wurden von Hanimann[2]) sowie Diesem und Hanhart[3]) vorgenommen und waren bis jetzt nur vorläufige Mittheilungen über dieselben erschienen. Chlorschwefel reagirt mit *Dimethylanilin* heftig unter Bildung einer dunklen Masse. Es ist daher angezeigt, mit Benzol oder besser mit Petroleumäther zu verdünnen. Chlorschwefel (1 Mol.) wurde in etwa 8 Vol. Petroleumäther gelöst und langsam einer in gleicher Weise bereiteten Lösung von Dimethylanilin (3 Mol.) hinzugefügt. Es entstand sofort ein flockiger, gelber Niederschlag, der sich in Folge der bei der Reaction frei werdenden Wärme theilweise wieder löste und beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirte. Die Fällung bestand hauptsächlich aus schwefelhaltiger Substanz und salzsaurem Dimethylanilin. Der getrocknete Körper wurde in Salzsäure gelöst, mit Alkalilauge versetzt und erhitzt, um das Dimethylanilin zu verjagen. Der ölige Rückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Er wurde mit etwas warmem Weingeist gewaschen und zweimal aus dem kochenden Lösungsmittel umkrystallisirt. Die resultirenden kleinen, gelben, stark glänzenden Nadeln schmolzen bei 118°. Die Ausbeute belief sich auf bis zu 50 Proc. vom Gewichte des Dimethylanilins. Der Körper war das *Dithiodimethylanilin*, $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$[4]). Er löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heifsem Benzol, Alkohol, Petroleumäther und Aether, kaum in siedendem Wasser, leicht in concentrirten oder verdünnten Säuren. Das Dithiodimethylanilin hat nur schwach basischen Charakter. Das salzsaure Salz scheidet beim Digeriren mit Wasser viel Base ab. Die *Salze* krystallisiren nicht oder nur schwer. Das *Chlorhydrat*, *Nitrat* u. s. w. resultiren nur als amorphe, gummiartige, gefärbte Massen. Die Lösung der Base in salzsäurehaltigem, wässerigem Alkohol giebt mit Platinchlorid gelbe Flocken eines einfachen *Additionsproductes*, $S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$

---

[1]) Ber. 1886, 1570. — [2]) JB. f. 1877, 470. — [3]) Ber. 1879, 681. — [4]) JB. f. 1877, 470.

. $PtCl_4$. Concentrirte Salzsäure wirkt bei 190° kaum auf die Base ein. Bei etwa 210 bis 220° entsteht Chlormethyl, bei etwas höherer Temperatur auch Schwefelwasserstoff. Aus dem Reactionsproducte liefs sich *Thioanilin* nicht isoliren, obgleich sein wässeriger Auszug mit Chlorwasser und Kaliumdichromat die Reactionen dieser Base gab. Mit überschüssigem Kupferpulver reagirt Dithiodimethylanilin sehr langsam bei 200°; bei etwa 230° bildet sich reichlich Schwefelkupfer und Dimethylanilin neben geringen Mengen eines in Wasser nicht löslichen *Körpers*, der aus Weingeist in farblosen, an der Luft bald dunkel werdenden Blättchen erscheint und nicht näher untersucht wurde. — Wird die alkoholische Lösung des Dithiodimethylanilins mit concentrirtem Ammoniak und der berechneten Menge salpetersauren Silbers gelinde erwärmt, so fällt rasch aller Schwefel als Silberverbindung aus. Das Filtrat enthält *Dioxydimethylanilin*, $O_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ [1], zu dessen Reingewinnung man eindampft, mit verdünnter Salzsäure aufnimmt, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak fällt. Der so resultirende, flockige, gelbgrüne Niederschlag wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen, feinen, schwach gelblichen, seideglänzenden Nadeln oder ausnahmsweise Blättchen schmelzen bei 20,5° und lösen sich schwer in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Alkalilaugen verändern den Körper wenig, Säuren lösen ihn leicht auf. Die basischen Eigenschaften sind deutlich ausgeprägt. Krystallisirte *Salze* liefsen sich aber nicht gewinnen. Das Dioxydimethylanilin wurde aus dem Dithiodimethylanilin auch durch Behandlung mit Eisenchlorid in warmer, concentrirter, salzsaurer Lösung erhalten. In Folge einer Nebenreaction entstand dabei aber auch Schwefelsäure. Ein Ueberschufs an Eisenchlorid und anhaltendes Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst das Dioxydimethylanilin zu Chinon weiter oxydirt wird. Natriumamalgam führt in alkoholischer Flüssigkeit das Dioxydimethylanilin in eine in wässerigen Alkalilaugen lösliche *Substanz* über. — Als das *Dithiodimethylanilin* mit der berechneten Menge Zinn und mit

[1]) Ber 1879, 681.

concentrirter Salzsäure gelinde erwärmt wurde, trat etwas Schwefelwasserstoff und Dimethylanilin auf. Das Filtrat schied beim Erkalten ein farbloses, nicht erstarrendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Natronlauge leicht lösliches und auf Salzsäurezusatz wieder ausfallendes Oel ab. Die alkalische Auflösung setzte an der Luft wieder Dithiodimethylanilin ab. Sie enthielt ohne Zweifel *Dimethylamidothiophenol*, $HSC_6H_4N(CH_3)_2$. Um letzteres zu isoliren, wurde von dem Producte der Reduction des Dithiodimethylanilins in einer Kohlensäureatmosphäre die überstehende salzsaure Flüssigkeit abgezogen und der Bodensatz mit ausgekochtem, kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen. Das sich so ergebende farblose Oel enthielt aber stets etwas Dithiodimethylanilin. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung ergab sich eine braunrothe, gelatinöse Fällung, die bei längerem Stehen in mennigrothe Blättchen überging. Diese bildeten die *Bleiverbindung* $PbS_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ des Dimethylamidothiophenols. Die Reduction des *Dithiodimethylanilins* mit Natriumamalgam, welche leicht erfolgt, liefert die nämlichen Resultate. Bei Luftzutritt in Gegenwart von etwas Essigsäure oxydirt sich die Bleiverbindung unter Rückbildung des Dithiodimethylanilins.

W. Schweitzer [1]) berichtete Näheres [2]) über *Aethyl-p-phenylendiamin.* Zur bequemen Darstellung von *p-Mononitroäthylanilin* [3]) erhitzt man p-Mononitroanilin (14 g) mit Bromäthyl (11 g) und Kali (6 g) in alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden auf 100 bis 110°, giefst in viel Wasser und krystallisirt das Niederfallende aus wenig Alkohol um. Die schönen, schwefelgelben Säulen des p-Nitroäthylanilins, $C_6H_4(NO_2)NHC_2H_5$, zeigten einen charakteristischen, blauvioletten Flächenschimmer und schmolzen bei 96°. Die Ausbeute war eine sehr gute. Das Nitroderivat wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete Zinndoppelsalz mit Kalilauge zerlegt und das Aethyl-p-phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_5$, mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verjagen

---

[1]) Ber. 1886, 149. — [2]) Nölting und Collin, JB. f. 1884, 662. — [3]) JB. f. 1883, 704; f. 1884, 662.

des Lösungsmittels stellt man das *Chorhydrat* dar, welches das *Chloroplatinat*, $C_6H_4(NH_2, NHC_2H_5).2HCl.PtCl_4$, in kleinen, gelben Nädelchen lieferte. Das aus dem Chlorhydrate durch Destillation mit Kalilauge und Wasserdampf erhaltene freie Aethyl-p-phenylendiamin bildete ein hellgelbes, geruchloses Oel, welches sich sehr bald bräunte und dickflüssig, aber auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde, bei 261 bis 262° (746 mm Barometerstand, uncorr.) siedete und sich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, schwerer in Wasser löste. Wird die Base zusammen mit Phenolen oxydirt, so entstehen schöne *Indophenolfarbstoffe*. Mit gewöhnlichem *Phenol* entsteht ein *Farbstoff*, der ein dunkelblaues Pulver bildet und Seide im „gebrochenen" Seifenbade schön dunkelblau färbt. Der mit *α-Naphtol* erhaltene *Farbstoff* färbte Seide dunkelkornblumenblau, der mit *β-Naphtol* gewonnene röthlicher, der mit *Resorcin* resultirende schwarzblau.

A. Mandl [1]) stellte *Nitrosodipropylanilin* und dessen *Cyanhydrin* dar. — 50 g *Dipropylanilin* [2]) aus normalem Propylalkohol (Gährungspropylalkohol) wurden in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst, 400 ccm Wasser hinzugefügt und unter guter Abkühlung langsam 21,5 g salpetrigsaures Natrium eingetragen. Das unter fortgesetzter Kühlung durch Soda ölig abgeschiedene Nitrosodipropylanilin, $C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2$, erstarrte bald. Es bildete nach dem Waschen mit Wasser, Absaugen auf Thonplatten und Krystallisiren aus Ligroïn smaragdgrüne, bei 42° schmelzende, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Krystalle. Beim Kochen mit verdünnten Alkalilaugen zerfällt der Körper in Nitrosophenol und Dipropylamin. Ueber die krystallographische Untersuchung dieses Körpers durch E. Palla wurde an anderer Stelle [3]) berichtet. Das aus einer salzsauren Lösung des Nitrosokörpers abgeschiedene *Chloroplatinat*, $[C_6H_4(NO)N(C_3H_7)_2.HCl]_2.PtCl_4$, ist ein hellbrauner, krystallinischer Niederschlag, der sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren läfst. — Zur Darstellung des *Cyanhydrins* des

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 99. — [2]) JB. f. 1882, 581. — [3]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Nitrosodipropylanilins wurde letzteres (1 Mol.) in Weingeist gelöst, alkalifreies Cyankalium (1 Mol.) in alkoholischer Lösung hinzugefügt, sodann einige Zeit gekocht, zur Trockne verdampft, in Weingeist gelöst, nochmals etwas Cyankalium hinzugesetzt und die Operation wiederholt. Der mit Wasser gewaschene Rückstand gab, nach Zusatz von Alkohol, bei langem Stehen Krystalle, die aus Weingeist umkrystallisirt wurden. E. Palla hat dieselben krystallographisch untersucht und darüber auch an anderer Stelle [1]) berichtet. Das *Cyanhydrin*, $C_{25}H_{37}N_5O_2$, schmilzt bei 140°, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in kochendem Alkohol und Chloroform, mit rother Farbe in Salzsäure. Beim Verdampfen der letzteren Lösung tritt Zersetzung ein. Bei der Reduction des Cyanhydrins mit Zink und Salzsäure wird die Lösung sofort farblos und es entstehen ameisensaures Ammonium und *Dipropylphenylendiamin*, gemäfs der Gleichung $C_{25}H_{37}N_5O_2 - 4H_2 = NH_4CHO_2 + 2[C_6H_4(NH_2)N(C_3H_7)_2]$. Mandl legt hiernach dem Cyanhydrin die Constitution CHN $=[-\underline{NO-C_6H_4N(C_3H_7)_2, -N}OC_6H_4N(C_3H_7)_2]$ bei.

Nach E. Palla [2]) gehören die grünen Krystalle des *Nitrosodipropylanilins*, $C_{12}H_{18}N_2O$, von Mandl [3]) dem asymmetrischen Systeme an. $a:b:c$ war $= 0{,}5759 : 1 : 0{,}2767$; $\alpha = 81^0 25'$; $\beta = 85^0 16'$ und $\gamma = 89^0 36'$. Von Flächen wurden beobachtet: (100) $\infty\bar{P}\infty$, (010) und $(0\bar{1}0)$ $\infty\breve{P}\infty$, (110) $\infty P'$, $(1\bar{1}0)$ und $(\bar{1}10)$ $\infty'P$, $(10\bar{1})$ $,\bar{P},\infty$, (101) und $(\bar{1}0\bar{1})$ $'\bar{P}\infty$. Die gemessenen Winkel sind: $(100):(101) = 67^0 57'$ und $(100):(10\bar{1}) = 60^0 17'$. Die Spaltbarkeit erwies sich vollkommen nach t (101). Die Spaltungsflächen fluoresciren schön stahlblau. — Das *Cyanhydrin* [3]) des Nitrosodipropylanilins erscheint nach Demselben [4]) in kleinen rubinrothen Krystallen des asymmetrischen Systems. $a:b:c$ ist $= 0{,}8068 : 1 : 1{,}9993$; $\alpha = 96^0 27'$; $\beta = 95^0 52'$ und $\gamma = 81^0 28'$. Von Flächen wurden beobachtet: (001) $0P$, (101) $'\bar{P}'\infty$,

---

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 61; Monatsh. Chem. 7, 100. — [3]) Vgl. die vorstehende Abhandlung. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 62; Monatsh. Chem. 7, 102.

$(10\bar{1})\,,\breve{P},\infty$, $(011)\,,\breve{P}'\infty$ und $(01\bar{1})\,'\breve{P},\infty$. Die Winkel waren: (001): (101) = 63° 52'; (001) : ($\bar{1}$01) = 72° 28'; (001) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 68° 10'; (011) : (01$\bar{1}$) = 52° 45'; (10$\bar{1}$) : (01$\bar{1}$) = 90° 04' und (101) : (0$\bar{1}$1) = 72° 45'.

M. Philip[1]) untersuchte die Einwirkung von *o-Toluidin* auf *Hydrochinon* und *Resorcin*. — Wenn man Hydrochinon, o-Toluidin und Chlorcalcium (gleiche Theile) etwa zehn Stunden auf 240 bis 250° erhitzt, von dem nahezu erkalteten Producte die obere Schicht abgiefst und diese im Wasserstoffstrome destillirt, so geht zunächst o-Toluidin und Hydrochinon, und dann von etwa 350 bis 420° ein hellbraunes Oel über, während ziemlich viel Harz zurückbleibt. Durch fractionirte Destillation, Lösen der bei 350 bis 360° übergehenden, langsam erstarrenden Antheile in warmem Benzol, Ausfällen dunkler Flocken und öliger Theile durch Petroleumäther und freiwilliges Verdunstenlassen des Filtrates resultirten wenig gefärbte Krystalle. Letztere waren nach dem Umkrystallisiren aus Benzol-Petroleumäther ganz weifs und bildeten das *p-Oxyphenyl-o-tolylamin*, $NH(C_7H_7, C_6H_4OH)$ (Ausbeute 40 Proc. der theoretischen). Diese Verbindung stellt weifse Blättchen oder flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 90° vor. Sie destillirt im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 366 bis 368° (corrig.). Wasser löst in der Kälte fast nicht, in der Hitze schwer, während Alkohol, Aether und Eisessig schon in der Kälte leicht aufnehmen, ebenso wie warmes Benzol. Petroleumäther nimmt nur sehr wenig, verdünnte Alkalilauge leicht, heifse verdünnte Salzsäure mäfsig leicht, die kalte oder concentrirte Säure dagegen nur schwer auf. Die alkalischen Lösungen werden rasch dunkel und geben bei längerem Stehen oder beim Erwärmen Geruch nach Isonitril und harzige Abscheidungen. In der farblosen Lösung des Oxyphenyltolylamins erzeugt wenig Salpetersäure eine braune bis braunrothe Färbung. Als Hydrochinon direct mit 3 bis 4 Thln. o-Toluidin etwa 14 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt wurde, bildeten sich über 30 Proc. der theoretischen Ausbeute an p-Oxyphenyl-o-tolylamin. Letzteres entsteht ferner schon beim ein-

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **34**, 57.

fachen Kochen der beiden Körper am Rückflufskühler. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt aus einer ätherischen Lösung des Oxyphenyltolylamins beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in verfilzten, feinen, schwach bläulichweifsen Nädelchen aus. An feuchter Luft dissociirt das Salz schnell. *Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*, $N(CH_3, C_7H_7, C_6H_4OCH_3)$, ergiebt sich, wenn man p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit 2 Mol. Jodmethyl, Aetzkali und wenig Methylalkohol drei Stunden lang auf 130 bis 140° erhitzt. Das Rohproduct wurde mit verdünnter Alkalilauge geschüttelt, mit Aether aufgenommen, dessen Verdunstungsrückstand in Benzol gelöst, durch Petroleumäther von dunklen Antheilen befreit, das Filtrat verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt, wobei das Dimethyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin bei 335 bis 336° (corr.) überging. Dasselbe bildete ein zähes, gelbliches, an der Luft rasch braun werdendes, in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht lösliches Oel, welches mit Benzotrichlorid und Chlorzink in gelinder Wärme einen grünen, in Alkohol löslichen *Farbstoff* lieferte. — *Formyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*, $N(CHO, C_7H_7, C_6H_4OH)$, resultirt durch Kochen von p-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisensäure und etwas ameisensaurem Natrium, Eingiefsen in viel Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren des ausfallenden, dunklen, bald erstarrenden Oeles aus verdünntem, warmem Alkohol in weifsen, prismatischen, bei 136,5° schmelzenden Nädelchen. Diese werden schwer von heifsem Wasser, mäfsig leicht von kaltem Benzol, leicht von kaltem Alkohol und Eisessig, sowie von warmem Benzol und Aether aufgenommen. — Wenn man das Oxyphenyltolylamin unter Rückflufs mit Acetanhydrid und etwas essigsaurem Natrium kocht, das braune, zähe Product nach Entfernung der überschüssigen Säure in warmem Benzol löst und so lange Petroleumäther hinzufügt, als noch dunkle Flocken ausfallen, so giebt das Filtrat gelbe Krystalle von *Diacetyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*, $N(C_2H_3O, C_7H_7, C_6H_4OC_2H_3O)$. Die reine Verbindung krystallisirt in weifsen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Sie löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Petroleumäther. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-o-tolylamin*,

$N(C_7H_5O)(C_7H_7)(C_6H_4OC_7H_5O)$, entsteht durch etwa zweistündiges Erhitzen von Oxyphenyltolylamin mit Benzoylchlorid auf 150°. Die Abscheidung wurde ebenso wie beim Acetylderivat ausgeführt. Die Dibenzoylverbindung erscheint aus Alkohol in weifsen Nädelchen, aus Benzol-Petroleumäther in wenig deutlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 171°. Die Substanz löst sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, etwas leichter in den heifsen Flüssigkeiten, leicht in siedendem Benzol und Eisessig, kaum in Petroleumäther. — Durch sechsstündiges Erhitzen mit 3 Thln. concentrirter Salzsäure auf 240° wird das p-Oxyphenyl-o-tolylamin in o-Toluidin und Hydrochinon gespalten, gemäfs der Gleichung $NH(C_7H_7)C_6H_4OH + H_2O = NH_2C_7H_7 + C_6H_4(OH)_2$. — Bei der Destillation des p-Oxyphenyl-o-tolylamins über Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht ohne Zweifel zunächst *Phenyl-o-tolylamin* [1]), aus diesem aber *Hydroacridin*, welches theilweise in *Acridin* übergeht. — *Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, entsteht bei etwa elfstündigem Erhitzen von Hydrochinon (1 Mol.) mit o-Toluidin (etwas mehr als 2 Mol.) und Chlorcalcium (2 Mol.) auf 280 bis 290°. Nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Masse erhitzt, das Geschmolzene abgegossen, aus diesem das überschüssige Toluidin abdestillirt und der Rückstand aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. In der Mutterlauge vom Di-o-tolyl-p-phenylendiamin (80 Proc. der theoretischen Ausbeute) war p-Oxyphenyl-o-tolylamin enthalten. Das Di-o-tolyl-p-phenylendiamin bildet weifse, glänzende, bei 135° schmelzende und im Wasserstoffstrome bei etwa 420° unzersetzt siedende Blättchen. Es löst sich schwer in kaltem Eisessig, etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, leicht in den heifsen Flüssigkeiten und in Benzol. Alkalien nehmen es nicht, verdünnte Säuren nur spurenweise auf. Die fast farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch etwas Salpetersäure zunächst tief violettblau, dann roth gefärbt. Wasser hebt diese Färbung auf. Bei der Darstellung des Di-o-tolyl-p-phenylendiamins kann der Zusatz von Chlorcalcium auch unterlassen wer-

---

[1]) Gräbe, JB. f. 1884, 676.

den. Wird dabei nur am Rückflufskühler gekocht, so ist die Ausbeute eine geringe. *Salzsaures Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{20}N_2 . 2\,HCl$, wird aus einer Lösung der Base in einer Mischung von Benzol und Aether durch trockenes Salzsäuregas in feinen Nädelchen oder als Krystallpulver gefällt. Es wird an feuchter Luft rasch blau und verliert Salzsäure. Wasser zerlegt es sofort in Säure und Base. — *Dimethyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$, resultirt durch mehrstündiges Erhitzen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin mit der berechneten Menge Jodmethyl und Aetzkali, sowie etwas Methylalkohol bis über 150°. Das Product wurde mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und im Wasserstoffstrome destillirt. Die Base stellt ein gelbliches, im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 385 bis 386° (corr.) destillirendes, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Mineralsäuren lösliches Oel vor. — *Diformyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CHO, C_7H_7)]_2$, wird durch einstündiges Kochen von Di-o-tolyl-p-phenylendiamin mit Ameisensäure, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus verdünntem, heifsem Alkohol in feinen, weifsen, bei 165° schmelzenden Nädelchen gewonnen. Es löst sich schwer in Alkohol und Benzol in der Kälte, leicht in der Hitze, ferner auch leicht in Eisessig. — *Diacetyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7, C_2H_3O)]_2$, gewinnt man durch Erhitzen des Diamins mit Acetanhydrid, Lösen des Productes in Benzol, Ausfällen dunkler Massen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren aus verdünntem, heifsem Alkohol. Das Diacetylderivat bildet feine, weifse, bei 189° schmelzende, schwer in kaltem Aether, Alkohol und Benzol, leicht in den heifsen Flüssigkeiten lösliche Nädelchen. — *Dibenzoyldi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7)(C_7H_5O)]_2$, ergiebt sich durch allmähliches Erhitzen des Diamins mit Benzoylchlorid auf 160°, so lange noch Salzsäure entweicht, Behandeln des Productes mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig in feinen, weifsen, bei 235° schmelzenden, schwer selbst in heifsem Alkohol und Aether, mäfsig leicht in Benzol, leichter in heifsem Eisessig löslichen Nädelchen. — Um *Dinitrosodi-o-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_7)(NO)]_2$, zu erhalten, wird die Base in gut gekühlter Eisessiglösung mit der

berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium in concentrirter, wässeriger Lösung versetzt, mit Wasser gefällt und aus heifsem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die resultirenden, bräunlichgelben, oft sternförmig gruppirten, flachen, bei 140° schmelzenden Nadeln lösen sich schwer in kaltem, leicht dagegen in heifsem Alkohol und Eisessig, sowie in Aether. Die schön violette Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird rasch roth. — Derselbe hat ferner versucht, das *Phenyl-o-tolyl-p-phenylendiamin* darzustellen, indem Er p-Oxyphenyl-o-tolylamin (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.), Chlorcalcium (2 Mol.) und Chlorzink ($^1/_2$ Mol.) 16 Stunden auf 210° erhitzte, die Masse mit verdünnter Salzsäure und Lauge auskochte, färbende Materien durch verdünnten, warmen Alkohol auszog und den Rückstand aus siedendem Eisessig krystallisirte. Es resultirte dabei nur *Diphenyl-p-phenylendiamin* (Schmelzpunkt 151°). — Philip studirte weiter noch die Einwirkung von *o-Toluidin* auf *Resorcin.* Als Resorcin mit o-Toluidin (2 Mol.) und Chlorcalcium neun Stunden auf 260 bis 280° erhitzt und das in der Wärme abgegossene ölige Reactionsproduct im Wasserstoffstrome destillirt wurde, ergab sich eine bei 355 bis 365° siedende, ölige Fraction, welche nach der Rectification bei 355 bis 360° überging. Zur Reinigung des Productes führte Er dieses in das gut krystallisirende Formylderivat über, reinigte letzteres sorgfältig, zerlegte es bei 120 bis 130° durch Salzsäure, zog das Product nach Wasserzusatz mit Aether aus und destillirte es im Wasserstoffstrome. Das so resultirende *m-Oxyphenyl-o-tolylamin*, $NH(C_7H_7)C_6H_4OH$ (Ausbeute 70 Proc. der theoretischen), ist ein zwischen 370 und 375° (corr.) siedendes, bräunliches, leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösliches Oel. Verdünnte Säuren nehmen es langsam in der Kälte, rasch in der Hitze auf. Auch verdünnte Laugen lösen es leicht. Concentrirte Laugen scheiden dann gelbe, glänzende Blätter ab. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich an der Luft. Die Ausbeute an m-Oxyphenyl-o-tolylamin betrug etwa 70 Proc. der theoretischen. — *Formyl-m-oxyphenyl-o-tolylamin*, $N(CHO, C_7H_7, C_6H_4OH)$, entsteht durch zwei- bis dreistündiges Kochen von m-Oxyphenyl-o-tolylamin mit überschüssiger Ameisen-

säure. Durch Eingiefsen in viel Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren der Fällung aus heifsem Alkohol resultirte die Substanz in fast farblosen, zusammengewachsenen Tafeln vom Schmelzpunkt 169°, die sich schwer in kaltem Eisessig, etwas leichter in Alkohol, Aether und Benzol, aber in allen diesen Flüssigkeiten leicht in der Hitze auflösten. Ein *Acetyl*- oder ein *Benzoylderivat* waren nicht rein zu gewinnen. — Bei der Destillation des m-Oxyphenyl-o-tolylamins mit und über Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre ergab sich viel *Acridin* neben wenig *Hydroacridin*. — Versuche zur Darstellung des *Di-o-tolyl-m-phenylendiamins* durch anhaltendes Erhitzen von Resorcin mit überschüssigem o-Toluidin, Chlorcalcium und etwas Chlorzink ergaben kein entscheidendes Resultat.

J. M. Gill[1]) stellte *Citronensäurederivate* des *p-Toluidins* dar. — *Citro-p-toluidid*, $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$, resultirt, wenn eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (3 Mol.) zehn Stunden auf 140 bis 145° erhitzt, das Product mit Ammoniak ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper schmilzt bei 189°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und erscheint aus letzterem in weifsen, mikroskopischen seideglänzenden Nadeln. Salzsäure oder Ammoniak lassen ihn beim Erhitzen auf 100° in geschlossenem Rohre unverändert. — Erhitzt man Citronensäure (1 Mol.) mit p-Toluidin (2 Mol.) drei Stunden auf 160 bis 170°, so entsteht *Citro-p-ditoluid*, $C_6H_5O_4\equiv[-NHC_7H_7, =NC_7H_7]$, welches aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, gelben, bei 205° schmelzenden, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslichen Krystallen erscheint. Wird die Verbindung mit der berechneten Menge Citronensäure (p-Toluidin? *B.*) auf 140 bis 145° erhitzt, so entsteht das obige Citro-p-toluidid. Salzsäure greift das Citro-p-ditoluid bei 100° nicht an. Ammoniak verwandelt es in ein Salz, aus dessen wässeriger Lösung Salzsäure die *Citro-p-ditoluidsäure*, $C_6H_5O_4\equiv[=(HNC_7H_7)_2,-OH]$, als weifsen Niederschlag fällt. Die Säure erscheint aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt

[1]) Ber. 1886, 2352.

161°. Sie löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Das *Natriumsalz* ist schwer löslich. — Wird eine heifse concentrirte Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in Alkohol mit p-Toluidin (1 Mol.) versetzt, so scheiden sich beim Erkalten kurze, farblose, prismatische Krystalle aus. Diese liefern durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 160 bis 170° *Citro-p-toluidsäure*, $C_6H_5O_4 \equiv [=NC_7H_7, -OH]$. Letztere schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 172,5°. Sie ist in Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Aus heifsem Wasser erscheint sie in Aggregaten kleiner, weifser Krystalle. Das *Natriumsalz* ist leicht löslich.

A. Horwitz[1]) machte die *Melamine* der *Toluidine* zum Gegenstande einer Abhandlung. Das *normale o-Tritolylmelamin*, $(CN)_3(NC_7H_7)_3$, entsteht beim Erhitzen von Cyanurchlorid mit überschüssigem o-Toluidin im geschlossenen Rohre auf 100°. Die Substanz ist in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Zur Darstellung der *Tolylcyanamide*, $CNNHC_7H_7$, wurden die entsprechenden Thioharnstoffe in alkalischer Lösung entschwefelt. *p-Tolylcyanamid* schmilzt bei 62°, *o-Tolylcyanamid* bei 64°. Werden diese beiden Körper destillirt, so erstarrt das Uebergegangene nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse von *Tritotylisomelamin*, $(CNC_7H_7)_3(NH)_3$. *p-Tritotylisomelamin* löst sich leicht in Salzsäure, nicht in Wasser und schmilzt bei 187°. Das *Platinsalz* krystallisirt in büschelförmig vereinten Nadeln. *o-Tritolylisomelamin* schmilzt bei 184° und löst sich in Säuren schwerer als die p-Verbindung. Bei längerem Kochen der Tritolylisomelamine mit concentrirter Salzsäure entstehen *Tritolylisocyanurate*, $(CNC_7H_7)_3O_3$, von welchen das *p-Derivat* bei 285°, die *o-Verbindung* bei 275° schmilzt. — Entschwefelt man *Monotolylthioharnstoff* in absolut-alkoholischer Lösung mit trockenem Quecksilberoxyd in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig, so resultirt das isomere *p-Tritolylmelamin* aus der Lösung direct in schönen, bei 163° schmelzenden Krystallen, während die Mutterlauge das bei 169° schmelzende *o-Tritolylmelamin* ergiebt. — Derselbe erhielt

[1]) Chem. Centr. 1886, 822 (Ausz.)

durch Behandeln von salzsaurem Pseudocumidin mit Rhodanammonium den *Pseudomonocumylsulfoharnstoff*, $CS(NH_2)NHC_6H_2(CH_3)_3$, welcher Nadeln vom Schmelzpunkt 155° bildet. Mit Schwefelkohlenstoff gab das Pseudocumidin *Pseudodicumylsulfoharnstoff*, $CS[NHC_6H_2(CH_3)_3]_2$, vom Schmelzpunkt 151°. Dieser giebt bei der Destillation mit 50 procentiger Phosphorsäurelösung *Pseudocumylsenföl*, $C_6H_2(CH_3)_3NCS$, welches schöne, bei 19 bis 20° schmelzende und bei 269° siedende Krystalle vorstellt.

P. Böfsneck[1]) berichtete über *Acetyl-o-toluylendiamin* ($CH_3 : NH_2 : NHCOCH_3 = 1 : 3 : 4$) und *Acetylazimidotoluol*. Wenn man *m-Mononitro-p-acettoluidid* in heifser Eisessiglösung mit Eisen reducirt, so ergiebt sich das Aethenyltoluylenamidin (Schmelzpunkt 197 bis 198°) von Hobrecker[2]). Wird dagegen der Nitrokörper mit Wasser erwärmt, Essigsäure in kleinen Mengen und Eisen im Ueberschusse hinzugegeben, so entsteht Acetyl-o-toluylendiamin, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[3]}, NHCOCH_{3[4]})$. Die Gegenwart von etwas Alhohol befördert die Reduction. Letztere ist beendigt, sobald die gelbe Farbe der Nitroverbindung verschwunden ist und die Masse sich in verdünnter Essigsäure leicht löst. Zur Abscheidung des Acetyl-o-toluylendiamins verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Soda bis zur stark alkalischen Reaction, kocht längere Zeit, filtrirt, wäscht den Niederschlag wiederholt mit heifsem Wasser oder besser Weingeist nach und dampft die Filtrate ein. Die aus der erkalteten Flüssigkeit als strahligkrystallinische Masse ausgeschiedene Verbindung erscheint beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 130 bis 131°. Sie wird beim Liegen an der Luft durch Oxydation gelblichbraun. Platinchlorid erzeugt unter Oxydation in der salzsauren Lösung eine intensive Rothfärbung. Die Base löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, ferner leicht in Benzol und Aether, sehr leicht in Alkohol. Bei der Destillation liefert sie Aethenyltoluylenamidin. Wird ihre Lösung in verdünnter Salzsäure mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so fällt augen-

---

[1]) Ber. 1886, 1757. — [2]) Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.

blicklich *Acetylazimidotoluol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}=[-N_{[3]}-N(COCH_3)-N_{[4]}-]$, als weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Der Körper ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig völlig rein. Er ist völlig indifferent, löst sich weder in Alkalien noch in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Sein Krystallisationsvermögen ist ein sehr grofses. Aus Alkohol oder Eisessig erscheint er in sehr langen farblosen Nadeln. Er siedet unzersetzt und schmilzt bei 130,5°. Mit Zinn und Salzsäure giebt die Verbindung o-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). Behufs der Abspaltung des Acetyls kocht man das Acetylazimidotoluol mit Mineralsäuren. Wird die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Lösung verdunstet, so scheidet sich das *Sulfat* [1]) des Azimidotoluols in Krystallen aus. Das Salz ist sehr leicht veränderlich. Schon Wasser scheidet daraus die Base theilweise ab. Uebersättigt man mit Alkali, schüttelt mit Aether aus und läfst den Auszug verdunsten, so resultirt das freie *Azimidotoluol* [2]), $C_6H_3(CH_3)=[-N-NH-N-]$, als leicht erstarrende Masse. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_7H_7N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, sofort in schönen, goldglänzenden Blättchen aus. Aus den beschriebenen Reactionen ergiebt sich nach Böfsneck eine einfache Methode zur Darstellung der *Azimidokörper*, und zwar in vorzüglichen Ausbeuten.

St. Niementowski [3]) veröffentlichte eine Arbeit über *Anhydroverbindungen*. Zur Entscheidung über die Constitution der letzteren liefs Er Säureanhydride auf o-Amidoanhydroverbindungen einwirken. Als Ausgangsmaterial diente das Dinitroacettoluid, $C_6H_2[CH_{3[1]}, (NH_2)_{2[3 u. 5]}, NHCOCH_{3[4]}]$, welches nach Beilstein und Kuhlberg's [4]) Angaben dargestellt wurde. Dabei erwies es sich als zweckmäfsig, nicht mehr als 25 g Acettoluid auf einmal zu nitriren und die Temperatur nicht über 5° steigen zu lassen. Die Ausbeute an reinem Producte beträgt alsdann bis zu 66 Proc. vom Acettoluid. Man wendet auf 1 Thl. des letzte-

---

[1]) Ladenburg, JB. f. 1876, 722 (*Amidoazotoluylen*). — [2]) JB. f. 1876, 721 (*Amidoazotoluylen*). — [3]) Ber. 1886, 715. — [4]) JB. f. 1872, 647.

ren 6 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,52 oder auch ein Gemisch von 4 Thln. jener Säure und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure an. Bei der Reduction des Dinitroderivats (1 Thl.) mit concentrirter Salzsäure (8 Thln.) und Zinn (3 Thln.) entstand *Diamidoacettoluid*, $C_6H_2[CH_{3[1]}, (NH_2)_{2[3\,u.\,5]}, NHCOCH_{3[4]}]$, unter starker Selbsterhitzung der Masse. Nach einstündigem Kochen wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat zur Syrupsconsistenz eingedampft und krystallisiren lassen. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_{13}N_3O.HCl$, des Diamidoacettoluids resultirte so in dicken, concentrisch gruppirten Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es löst sich nicht in Aether, Aceton und Benzol, dagegen in Alkohol und sehr leicht in Wasser. .Platinchlorid erzeugt eine dicke, schwarze Fällung. Die freie Base $C_9H_{13}N_3O$ erscheint aus Alkohol in hübschen, perlmutterglänzenden, luftbeständigen Stäbchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Eisessig und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton, nicht in Benzol und Aether. Beim Erhitzen beginnt sie bei etwa 250° sich zu schwärzen und schmilzt bei 262 bis 264° unter Zersetzung. Durch dreistündiges Erhitzen der Base mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird die Acetylgruppe nicht als Essigsäure abgespalten. Es entsteht vielmehr salzsaures *Amidoäthenyltoluylendiamin*. Heifse, verdünnte Salpetersäure führt das Diamidoacettoluid in einen kirschrothen *Farbstoff* über, welchen essigsaures Natrium in braunen, amorphen Flocken niederschlägt. Derselbe löst sich ebenso leicht in Säuren wie in Alkalien, ferner in Alkohol, nicht in Aether. Bei zu starker Einwirkung der Salpetersäure wird der rothe Farbstoff zerstört und es entsteht ein *Nitrokörper*, den Wasser in gelben Flocken niederschlägt. — Wird 1 Thl. des obigen Dinitroacettoluids mit 10 Thln. concentrirter Salzsäure und 5 Thln. Zinn reducirt und dabei nach Aufhören der ersten heftigen Reaction noch fünf Stunden gekocht, so entsteht *Aethenyltriamidotoluol*, $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}HC_2H_3N_{[4]}-, -NH_{2[6]}]$ oder $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}C_2H_3N_{[4]}H-, -NH_{2[5]}]$. Das *Chlorhydrat* dieser Base scheidet sich aus der stark eingedampften Lösung

in anscheinend rhombischen Tafeln aus. Aus Alkohol erscheint dasselbe in weifsen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Die freie Base (+ 1 Mol. H_2O) erscheint aus siedendem Wasser in durchsichtigen, monoklinen Krystallen. Nach K. Haushofer ist $a:b:c = 1,5813:1:0,8216$; $\beta = 82^\circ 44'$. An den kleinen, lebhaft glänzenden Krystallen wurden die Combinationsformen $\infty \mathfrak{P} \infty (b)$, $\infty P (p)$ und $- P (o)$ beobachtet. Die Individuen waren meistens tafelförmig nach $\infty \mathfrak{P} \infty$. Nur selten zeigte sich eine Andeutung von $\infty \mathfrak{P} \infty$. Die Fundamentalwinkel waren $p:o = 136^\circ 01'$; $p:b = 147^\circ 29'$ und $b:o = 124^\circ 32'$. Die Krystalle schmelzen bei 100° unter Abgabe von 1 Mol. Krystallwasser und Hinterlassung des wasserfreien Aethenyltriamidotoluols, $C_9H_{11}N_3$. Die Base ist in siedendem Wasser und Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast nicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Sie schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 100°. Eisessig greift das Diamidoacettoluid selbst bei mehrstündigem Kochen damit nicht an. Dagegen löst sich das Diamidoacettoluid in Acetylchlorid unter starker Wärmeentwickelung. Nachdem noch vier Stunden im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt worden war, wurde der Ueberschufs des Chloracetyls abdestillirt und der Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart *Acetyläthenyltriamidotoluol*, $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}HC_2H_3N_{[4]}-, -N_{[5]}HCOCH_3]$ oder $C_6H_2 \equiv [-CH_{3[1]}, -N_{[3]}C_2H_3NH_{[4]}-, -N_{[5]} HCOCH_3]$, in kurzen, derben, zwischen 130 und 150° schmelzenden Nadeln. Nach dem Waschen derselben mit Aether und abermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lag ihr Schmelzpunkt bei 166°. Besser gelingt die Darstellung des Körpers durch etwa fünf Minuten langes Kochen des Diamidoacettoluids mit Acetanhydrid. Die beim Erkalten zu einem Brei weifser Nadeln erstarrte Masse lieferte durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Benzol sehr schöne, concentrisch gruppirte, atlasglänzende, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Derselbe Körper bildete sich auch durch Behandlung des Aethenyltriamidotoluols mit Essigsäureanhydrid. Die Verbindung erreichte bei wochenlangem Trocknen bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur keine Gewichtsconstanz. Bei 130 bis 140° trat eine tiefgehende Zer-

setzung ein. Wird die Substanz der trockenen Destillation unterworfen, so entwickeln sich erst nahezu bei Rothgluth gelbe Dämpfe, die sich zu einer glasigen, braunen Masse verdichten. Gleichzeitig tritt deutlicher Acetamidgeruch auf. Durch mehrstündiges Kochen des Acetyläthenyltriamidotoluols mit concentrirter Salzsäure resultirt *salzsaures Aethenyltriamidotoluol.* Die mehrfach erwähnte Substanz vom Schmelzpunkt 166° ist eine Verbindung des *Acetyläthenyltriamidotoluols* mit 1,5 Mol. Krystall-Eisessig. Die vorstehenden Thatsachen sprechen dafür, dafs bei der Condensation eines acetylirten resp. benzoylirten o-Diamins zur Anhydrobase der Austritt des Wassers derart erfolgt, dafs das Sauerstoffatom des Carbonyls mit zwei Wasserstoffatomen verschiedener Ammoniakreste austritt. Das *Aethenyltoluylendiamin* von Hobrecker[1]) hätte danach die Formel $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]},-N_{[3]}H-C_2H_3=N_{[4]}-]$, sowie das oben besprochene Acetyläthenyltriamidotoluol die Formel $C_6H_2\equiv[-CH_{3[1]},-N_{[3]}H-C_2H_3=N_{[4]}-,-N_{[5]}HCOCH_3]$. Um zu erfahren, ob man vom Aethenyltoluylendiamin aus zu dem obigen Aethenyltriamidotoluol gelangen könne, wurde aus Mono-m-nitroacettoluid nach Hobrecker's[1]) Angaben das Aethenyltoluylendiamin dargestellt, dieses unter Kühlung in 4 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 eingetragen, das Product in etwa 5 bis 10 Vol. kaltes Wasser eingegossen und sodann mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Es schied sich dabei *Mononitroäthenyltoluylendiamin*, $C_9H_9N_3O_2$, in harzigen Klumpen aus, welche letzteren durch Lösen in heifsem Ammoniakwasser die reine Substanz ergaben. Diese erscheint aus heifsem Wasser beim Erkalten in schönen, büschelig gruppirten, derben, farblosen Nadeln. Sie wird von der Mehrzahl der gebräuchlichen Lösungsmittel, namentlich in der Hitze, sehr leicht aufgenommen und schmilzt bei 201 bis 202°. Das Reductionsproduct des Körpers liefs sich nicht rein gewinnen. Auch die Reduction des *Dinitroacettoluids* mit alkoholischem Schwefelammonium ergab seither kein bestimmtes Resultat. Die Constitution des obigen Nitroäthenyltoluylendiamins ist somit noch unbekannt.

---

[1]) Ber. 1872, 920; vgl. Ladenburg, JB. f. 1875, 669.

L. M. Norton's[1]) Mittheilungen über die von R. L. Chase dargestellten und untersuchten (*Mono-* und *Di-*) *Aethyl-o-toluidine* sind auch in ein anderes Journal [2]) übergegangen.

Th. Curtius und G. Lederer[3]) haben durch Erhitzen von *Benzaldehyd* mit fein gepulvertem *Glycocoll* (*Glycin*, *Amidoessigsäure*) in beliebigen Verhältnissen auf 130° *Monobenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$, erhalten. Bei der Reaction fand eine regelmäfsige, lebhafte Kohlensäureentwickelung statt. Die Ausbeute an Benzylamin war beträchtlich. Als Nebenproducte entstanden ein Harz und geringe Mengen Methylamin. — Auch *Zimmtaldehyd*, *Salicylaldehyd* und *o-Mononitrobenzaldehyd* reagiren auf Glycocoll unter Kohlensäureabspaltung. Die dabei entstehenden *Basen* gehen nicht mit Wasserdampf über, aufser etwas Methylamin. — *Paraldehyd* reagirt in der Siedehitze nicht auf Glycocoll.

H. Amsel und A. W. Hofmann[4]) haben ein *amidirtes Benzylamin*, $C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2$, dargestellt. Verschiedene Versuche zur Darstellung des Körpers schlugen fehl. Als *Mononitrophenylessigsäureamid* in alkalischer Lösung mit Brom behandelt wurde, erstreckte sich die Einwirkung auch auf die Nitrogruppe und es ergab sich nicht der gewünschte Körper. Die gleiche Behandlung des *Monoamidophenylessigsäureamides* konnte ebenfalls nicht zum Ziele führen, da letzteres in Berührung mit Alkali rasch die freie Säure liefert. m-Nitrobenzaldehyd ergab mit Blausäure das entsprechende *Cyanhydrin*, doch liefs sich aus letzterem durch Ammoniak nicht eine *Mononitrophenylamidoëssigsäure* gewinnen, so dafs auch die Ueberführung der letzteren durch Kohlensäureabspaltung in ein Nitrobenzylamin nicht versucht werden konnte. Schliefslich führte eine schon von Strakosch[5]), aber ohne Erfolg versuchte Methode zum Ziele. Es wurde zunächst durch dreistündiges Kochen von Benzylamin mit überschüssigem Eisessig das *Benzylacetamid*, $C_6H_5CH_2NH(C_2H_3O)$, dargestellt. Das Product siedete nach der Destillation oberhalb 300°, während Stra-

[1]) JB. f. 1885, 886. — [2]) Chem. News 54, 8. — [3]) Ber. 1886, 2462. — [4]) Ber. 1886, 1284. — [5]) JB. f. 1873, 710.

kosch [1]) 275° und Rudolph [2]) 300° angegeben hatten. Die Verbindung schmolz bei 60 bis 61°. Strakosch hatte 36°, Rudolph 59° gefunden. Während ferner Ersterer die Substanz in Wasser unlöslich nannte, constatirten Dieselben, dafs sie sich in Wasser löst und daraus umkrystallisiren läfst. Sie löst sich ferner leicht in Ligroïn, Alkohol und Aether. Trägt man den Körper allmählich in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure ein, so geht die Nitrirung leicht vor sich. Durch Eingiefsen in kaltes Wasser, Neutralisiren mit starker Ammoniaklösung und Erkaltenlassen ergiebt sich *Mononitrobenzylacetamid* [3]), $C_6H_4(NO_2)CH_2NH(C_2H_3O)$, in schönen, fast weifsen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei 125° schmelzen. Die Verbindung löst sich auch in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Bei der Oxydation derselben (1 g) durch allmähliches Eintragen in eine Lösung von Kaliumdichromat (2,5 g) in Wasser (15 ccm), unter Zusatz eines geringen Schwefelsäureüberschusses, und gelindes Erwärmen entstand p-Mononitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 236°). In obigem Nitrobenzylacetamid nehmen daher die substituirenden Gruppen im Benzolkerne die p-Stellung zu einander ein — *p-Mononitrobenzylacetamid*, $C_6H_4(NO_{2[1]}, CH_2NHC_2H_3O_{[4]}).HCl(?)$ —. Durch Salzsäure ist dieses ohne grofse Schwierigkeit verseifbar. Das dabei sich ergebende *salzsaure p-Mononitrobenzylamin*, $C_6H_4(NO_{2[1]}, CH_2NH_{2[4]}).HCl(?)$, läfst sich krystallisirt erhalten. Es bleibt noch näher zu untersuchen. Wird das p-Nitrobenzylacetamid mit Zinn und Salzsäure reducirt, darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft, so resultirt *salzsaures p-Monoamidobenzylamin* als ziemlich stark gefärbte, krystallinische Masse. Behufs der leichteren Reindarstellung des Salzes destillirt man die nur stark eingeengte Flüssigkeit mit Alkalilauge und Wasserdampf, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure und dampft ein. Das so gewonnene Chlorhydrat, $C_6H_4(NH_2.HCl)CH_2NH_2.HCl$, ist schwach gefärbt, löst sich leicht in Wasser, kaum in absolutem Alkohol, nicht in Aether.

---

[1]) JB. f. 1872, 651. — [2]) JB. f. 1879, 435. — [3]) Vgl. Strakosch, JB. f. 1873, 710.

Aus der Auflösung in wasserhaltigem Alkohol wird es durch Aether in schönen Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_{10}N_2 . 2HCl]_2 . PtCl_4$, bildet schöne, platte, ziemlich leicht lösliche Nadeln. Beim directen Eindampfen der durch Reduction des p-Nitrobenzylacetamids entstehenden Lösung ergiebt sich leicht das *Chlorzinndoppelsalz* des p-Amidobenzylamins in Octaëdern. Das freie *p-Monoamidobenzylamin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CH_2NH_2)_{[4]}$, wird durch festes Aetzkali aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrats als Oel abgeschieden. Nach dem Destilliren siedete es bei 268 bis 270° und zeigte bei 20° das spec. Gewicht 1,08. Es ist eine starke Base, welche stark alkalische Reaction zeigt und sehr begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Wasser nimmt die Base ziemlich leicht, Alkohol noch leichter, Aether nicht auf. Das *Sulfat* ist sehr leicht löslich. Das *Nitrat* und das *Oxalat* bilden lange, weifse Nadeln. Mit salpetersaurem Silber liefert die Base eine in grofsen Blättern krystallisirende Verbindung, die wahrscheinlich ein einfaches *Additionsproduct* der beiden Körper ist. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von 1 Thl. des Chlorhydrats (1 Mol.) mit 1 Thl. cyansaurem Kalium (2 Mol.) auf dem Wasserbade scheidet sich der *Harnstoff*, $(CONH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CONH_2)$, des p-Amidobenzylamins in Krystallen aus. Derselbe erscheint aus siedendem Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten, bei 197° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der *Sulfoharnstoff*, $(CSNH_2)NHC_6H_4CH_2NH(CSNH_2)$, wird analog dem vorigen Körper dargestellt, indem man eine wässerige Lösung von salzsaurem Amidobenzylamin und Sulfocyankalium eindampft und die Krystallmasse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet weifse, bei 176° schmelzende Nadeln. Mit Schwefelkohlenstoff liefert das Amidobenzylamin unter Schwefelwasserstoffentwickelung eine feste, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlösliche Masse. Auch Anilin und Nitrobenzol nehmen diese nicht auf. Nach dem Auskochen mit Alkohol schmilzt die noch näher zu untersuchende *Verbindung* bei 139°.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[1]) berichteten über

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 5, 252.

die Darstellung des *Benzylamins* und *Phenyläthylamins.* — Sie haben das *Monobenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$, nach der Hofmann'schen [1]) Methode zur Darstellung von *Aminen* aus *Säureamiden* bereitet. Wenn Brom (1 Mol.) mit *Phenylessigsäureamid*, $C_6H_5CH_2CONH_2$ (1 Mol.), gemischt, darauf Aetzkali (4 Mol.) in wässeriger Lösung (5 : 100) hinzugefügt und gespannter Wasserdampf eingeleitet wird, so ergeben sich 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzylamin [2]). Mischt man jedoch das Brom mit der Kalilauge, setzt dann das Amid hinzu, rührt um, bis letzteres völlig gelöst ist, und verfährt darauf weiter wie oben, so steigt die Ausbeute an Amin auf 80 bis 85 Proc. der theoretischen. Auch gewinnt man bei letzterer Modification, unterschiedlich von der ersteren, direct ein reines Product. — Während Weddige [3]) den Siedepunkt des *Phenylessigsäureamids* zu 181 bis 184° (unzersetzt) angab, fanden Dieselben, dafs der Körper sich beim Kochen partiell zersetzt. Das Thermometer blieb bei 240° sehr kurze Zeit stehen, während Ammoniak auftrat, und stieg dann auf 280°. Bei 290° war fast Alles übergegangen. Das Destillat enthielt eine ölige Substanz. — Bei der Darstellung des *Phenyläthylamins*, $C_6H_5-CH_2-CH_2NH_2$, aus β-Phenylpropionsäureamid ergaben sich ganz analoge Verhältnisse wie bei derjenigen des Benzylamins. Das ursprüngliche Hofmann'sche Verfahren lieferte Diesem [4]) 30, während das wie oben modificirte 60 Proc. der theoretischen Ausbeute an Phenyläthylamin ergiebt.

E. Wroblewsky [5]) entgegnete auf O. Jacobsen's [6]) Notiz zur Geschichte der *o-Xylidine*, in welcher Letzterer Wroblewsky's [7]) Ansicht, dafs das benachbarte *o-Xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,2]}(NH_2)_{[3]}$, aus dem Xylidingemische, das durch Reduction des Nitroxylolgemenges aus mit Salpetersäure gereinigtem Xylol resultirt, sich mit Hülfe des Acetylderivates (Schmelzpunkt 131 bis 132°) abscheiden lasse, zu widerlegen suchte. Wroblewsky hält Seine [7]) Aussage aufrecht.

---

[1]) JB. f. 1882, 469; f. 1884, 1079, 1190; f. 1885, 1318. — [2]) JB. f. 1885, 1319. — [3]) JB. f. 1873, 732 (α-Toluylsäureamid). — [4]) JB. f. 1885, 1319. — [5]) Ber. 1886, 235. — [6]) JB. f. 1885, 898. — [7]) Daselbst Seite 897.

A. Neubert[1]) beschrieb neue Derivate des *Phenäthylamins* (*Phenyläthylamins*, $C_6H_5-C_2H_4-NH_2$)[2]). — *Monophenyläthylthioharnstoff*, $CS=[NHC_8H_9, NH_2]$, erhält man durch Versetzen einer wässerigen neutralen Lösung des salzsauren Phenyläthylamins mit der berechneten Menge Rhodankalium und Erhitzen — zunächst auf 100°, dann auf dem Sandbade — bis eine mit Wasser versetzte Probe eine zähe, ölige Abscheidung liefert. Nach dem Waschen mit Wasser krystallisirt das Product aus heifsem, verdünntem Alkohol in weifsen, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 123°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether. Er schmilzt auch unter siedendem Wasser. — Erhitzt man ihn (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Monochloressigsäure (etwas mehr als 1 Mol.) etwa 20 Minuten lang gelinde auf dem Wasserbade, so resultirt *Monophenyläthylglycolylthioharnstoff* (*Monophenyläthylsulfohydantoïn*), $C_8H_9N=C=[-SCH_2CO-NH-]$, dessen *Chlorhydrat* beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum sich in prachtvollen, gelben Krystallen absetzt, die durch Waschen mit kaltem, absolutem Alkohol farblos werden. Dieselben färben sich bei 165° gelb, bei etwa 178° braun, sintern bei 184° zusammen und schmelzen bei 188°. Dieses Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_2OS.HCl$, wird sehr leicht von heifsem Alkohol und Wasser, schwer von kaltem, absolutem Alkohol, nicht von Aether aufgenommen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes fällt Kalilauge den freien Harnstoff als weifses, fadenförmiges Gebilde. — Beim Erhitzen des Phenyläthylamins in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff am Rückflufskühler, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört, entsteht *Diphenyläthylthioharnstoff*, $NHC_8H_9CSNHC_8H_9$. Zur Reindarstellung des letzteren verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol wiederholt um. Die sich so ergebenden, bei 84° schmelzenden Blättchen lösen sich nicht in Wasser, heifsen Alkalilaugen und concentrirter Salzsäure, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Durch ein halbstündiges

---

[1]) Ber. 1886, 1822.— [2]) JB. f. 1869, 414, 688; f. 1874, 722; f. 1875, 681; f. 1879, 439, 440; f. 1883, 1193.

Kochen mit etwa 10 Thln. Acetanhydrid wird die Verbindung in *Diphenyläthylmonoacetylthioharnstoff*, $NHC_8H_9-CS-N(C_2H_3O)C_8H_9$, übergeführt, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Der anfangs braune Körper wird durch Umkrystallisiren aus starker und Waschen mit verdünnter Essigsäure farblos, löst sich sehr leicht in Eisessig, Alkohol und heifsem Wasser und schmilzt bei 73°. — Die Behandlung des Diphenyläthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd und Ammoniak führte nicht zu einem *Guanidin*, sondern immer nur zu harzigen Massen. — Phenyläthylamin vereinigt sich unter lebhafter Wärmeabgabe mit Schwefelkohlenstoff zu einer weifslichgelben Krystallmasse von *phenyläthylsulfocarbaminsaurem Phenyläthylamin*, $C_8H_9NH-CS-SNH_3C_8H_9$, welche sich in heifsem Wasser und Alkohol löst, bei 128 bis 130° schmilzt und auf Zusatz von Salzsäure die freie *Phenyläthylsulfocarbaminsäure* in Oeltropfen ergiebt. Löst man das aus 5 g Phenäthylamin herstammende Salz in heifsem Wasser, fügt eine wässerige Lösung von 2,5 g Quecksilberchlorid hinzu, leitet Wasserdampf hindurch und zieht das Destillat mit Aether aus, so hinterläfst dieser beim Verdunsten *Phenyläthylsenföl*, $C_8H_9N{=}CS$, als dickes, hellgelbes Oel vom charakteristischen Geruche der Senföle. Die Ausbeute betrug nur 0,4 g des Senföls auf 5 g Phenyläthylamin. — Erhitzt man *Monophenyläthylharnstoff*[1]) in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäure-Aethyläther am aufsteigenden Kühler etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade und fügt darauf kaltes Wasser hinzu, so scheidet sich *Phenyläthylallophansäure-Aethyläther*, $NHC_8H_9-CO-NHCO_2C_2H_5$, in braunen Krystallen aus. Aus heifsem Wasser krystallisirt der Körper in verzweigten, farblosen, bei 106° schmelzenden Nadeln. Heifses Wasser nimmt ihn leicht, Aether sehr leicht, kalter absoluter Alkohol nicht auf. — *Diphenyläthyloxamid*, $C_8H_9NHCO-CONHC_8H_9$, bildet sich bei tropfenweisem Zusatze von Oxalsäure-Aethyläther zu Phenäthylamin unter Erstarren der Masse zu einem Krystallbrei. Aus absolutem Alkohol erscheint der Körper in prachtvollen, weifsen,

---

[1]) JB. f. 1879, 441.

bei 180° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslichen Krystallen.

R. F. Ruttan[1]) hat durch Erhitzen von *Diäthylpseudocumidin* mit Jodäthyl auf 260 bis 280° *Trimethyldiäthylamidobenzol*, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2$, erhalten. — Zur Darstellung des Diäthylpseudocumidins, $C_6H_2(CH_3)_3N(C_2H_5)_2$, wurde salzsaures Pseudocumidin vier Stunden lang mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkohol in geschlossenem Rohre auf 120 bis 130° erhitzt. Das durch Natronlauge abgeschiedene Gemisch der entstandenen secundären und tertiären Base destillirte bei 220 bis 230°. Diese Methode der Aethylirung giebt beim Pseudocumidin bessere Resultate als die übliche Behandlung mit Halogenäthyl. — Das in obiger Weise gewonnene Gemisch der Basen wurde mit 1 Thl. Jodäthyl 8 bis 10 Stunden hindurch auf 260 bis 280° erhitzt. Das tiefrothe, gallertartige Reactionsproduct ergab durch Behandeln mit Wasserdampf, Zusatz von Alkali zur rückständigen Flüssigkeit, Fractioniren der abgeschiedenen Base und Uebergiefsen des bei 286 bis 290° übergegangenen Antheiles mit Salzsäure das *salzsaure* Trimethyldiäthylamidobenzol, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2 . HCl$, in Nadelbüscheln. Das Salz löst sich nicht in kaltem, sehr schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die freie *Base* ist ein bei 286 bis 290° siedendes Oel vom specifischen Gewichte 0,971. Sie wird beim Stehen an der Luft dunkel und zähflüssig. Ein gut krystallisirendes *Chloroplatinat* liefs sich nicht darstellen. Mit Palladiumchlorid entsteht dagegen das schöne, grüne, federartige Krystalle bildende *Palladiumdoppelsalz*. Das *essigsaure* und das *schwefelsaure Salz* lösen sich sehr leicht und erscheinen in Nadeln. Das sehr schwer lösliche *Oxalat* bildet quadratische Prismen. Das *Monoacetylderivat*, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NHC_2H_3O$, erhält man leicht bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf die Base. Es bildet sternförmig gruppirte, bei 182° schmelzende Nadeln. Dafs die Base thatsächlich eine primäre sei, ergab ihr Verhalten gegen Chloroform und Alkali (Hofmann's Isonitrilreaction). Da nach Fröhlich[2]) das Pseudocumidin die Con-

[1]) Ber. 1886, 2382; Chem. Soc. J. 49, 813. — [2]) JB. f. 1884, 726.

stitution $C_6H_2(CH_3)_{3[2,4,u.6]}NH_{2[1]}$ hat, so kommt der neuen Base die Formel $C_6(CH_3)_{3[2,4u.5]}(C_2H_5)_{2[3u.6]}NH_{2[1]}$ zu.

F. Münchmeyer[1]) hat das Verhalten mehrerer *Ketone*, welche die Gruppe –CO–CO– enthalten, gegen *Hydroxylamin* untersucht. *Dibutyryl*, $C_3H_7CO-COC_3H_7$, giebt in kochender alkoholischer Lösung mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin nur ein *Monoxim*, $C_3H_7C(NOH)-COC_3H_7$, welches ein Oel von den allgemeinen Charakteren der *Acetoxime* bildet. *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* ergab ein noch zu untersuchendes *Acetoxim*. *Terephtalophenon* [2]) (*p-Phenylendiphenylketon*), welches aus Terephtalylchlorid, Benzol und Chloraluminium bereitet wurde und sich mit Zincke's *α-Dibenzoylbenzol* [3]) identisch erwies, lieferte bei zehnstündigem Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol ein *Dioxim*, $C_6H_4[C(NOH)C_6H_5]_2$. Nölting und Kohn [2]) hatten dagegen angegeben, dafs Terephtalophenon mit Hydroxylamin ein *Monoxim*, $C_6H_4(COC_6H_5)C(NOH)C_6H_5$, bilde. — Derselbe [4]) hat die obigen Untersuchungen fortgesetzt und „in extenso" mitgetheilt. Zur Darstellung von *Dibutyryl* verwandelt man wasserfreie Buttersäure mit Hülfe der berechneten Menge Phosphortrichlorid in Butyrylchlorid, verdünnt dieses mit 5 Vol. Aether und trägt allmählich Natrium in dünnen Scheiben ein. Nach Aufhören der Reaction wird der Bodensatz mit Aether ausgezogen, mit der abgegossenen ersten Lösung vereinigt, verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fractionirt destillirt. Der bei 240 bis 260° übergehende Theil ist hauptsächlich Dibutyryl. Dieses wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge in alkoholischer Lösung 12 Stunden lang unter Rückflufs gekocht, sodann die Hauptmenge des Alkohols verjagt, das durch Wasserzusatz ausfallende Oel in Aether gelöst und sehr vorsichtig sowie unter Kühlen in diese Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Das nunmehr ausfallende Salz löst man in Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus, fügt ihr dann essigsaures Natrium hinzu und zieht

---

[1]) Ber. 1886, 153. — [2]) Dieser JB. Ketone: Nölting u. Kohn: m- u. p-Phenylendiphenylketon (Iso- u. Terephtalophenon). — [3]) JB. f. 1876, 424. — [4]) Ber. 1886, 1845.

nochmals mit Aether aus. Die letztere Aetherlösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, der Aether verjagt und der Rückstand längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_3H_7-CO-C(NOH)-C_3H_7$ eines *Monoxims.* Der Körper bildet ein dickes Oel, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt und in concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Ein zweites Stickstoffatom vermag das Dibutyryl nicht aufzunehmen. Der Versuch schlug fehl, sowohl bei Anwendung von freiem, als von salzsaurem Hydroxylamin, selbst bei 150° in alkoholischer Lösung. — Ferner untersuchte Derselbe das Verhalten des *Terephtalophenons* gegen Hydroxylamin. Um ersteres darzustellen, empfiehlt es sich, 5 g Terephtalylchlorid in 20 g reinem Benzol zu lösen und diese Lösung langsam auf 7 g Chloraluminium tropfen zu lassen, welches man zuvor in 3 Thln. Petroleumäther vertheilt hat. Es wird auf dem Wasserbade erwärmt, so lange Salzsäure entweicht, sodann die Hauptmenge des Ligroïns abgegossen, der Rückstand vorsichtig mit Wasser resp. Eis versetzt und mit Aether extrahirt. Die Mischung dieses Aetherauszuges mit der Ligroïnlösung wäscht man wiederholt mit verdünnter Natronlauge und verjagt den Aether. Von dem sich so ergebenden Tereptalophenon (Schmelzpunkt 159 bis 160°) wurde 1 Mol. mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Aetznatron in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag lang am Rückflufskühler gekocht, der gröfste Theil des Alkohols verjagt, Wasser hinzugefügt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden weifsen Krystalle vom Schmelzpunkt 235° zeigten eine der Formel $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH), -C(C_6H_5)=N(OH)]$ eines *Dioxims* entsprechende Zusammensetzung. — Um aus Isophtalsäure glatt *Isophtalophenon* zu erhalten, erhitzt man Isophtalsäure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° und rectificirt das Product. Das dabei gewonnene krystallinische Chlorid wurde in analoger Weise wie das Terephtalylchlorid behandelt, um Isophtalophenon zu gewinnen. Beim Verdunsten der Aetherlösung hinterblieb aber hier eine harzige Masse, welcher nur durch wiederholtes

Auskochen mit Ligroïn das Isophtalophenon entzogen werden konnte. Letzteres ergab sich in schönen, bei 95° schmelzenden Krystallen. Er behandelte darauf den Körper in genau derselben Weise wie oben das Terephtalophenon mit Hydroxylamin. Nach eintägigem Erwärmen wurde die Hauptmenge des Alkohols verjagt, sodann mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und dieser Auszug längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Es ergab sich so das *Dioxim*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=N(OH), -C(C_6H_5)=N(OH)]$, in weifsen Kryställchen vom Schmelzpunkt 70 bis 75°. Auch dieses Resultat widerspricht der Angabe von Nölting und Kohn (a. a. O), dafs Isophtalophenon mit Hydroxylamin ein Monoxim gebe. — Um die Einwirkung des Hydroxylamins auf *Diacetbernsteinsäureester* zu studiren, wurde letzterer in wenig Natronlauge gelöst und mit einem grofsen Ueberschusse alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die dadurch resultirenden weifsen Nadeln besitzen stark saure Eigenschaften, zersetzen sich unter Verpuffen bei 190° und entsprechen der Formel $[CO_2C_2H_5-, N(OH)=C(CH_3)-]=CH-CH=[-C(CH_3)=N(OH), -CO_2C_2H_5]$. Durch Lösen dieser Säure in wenig Ammoniak und Ausfällen mit essigsaurem Blei resultirte das Bleisalz, $C_{12}H_{18}N_2O_6Pb . PbO$, als weifser, unlöslicher Niederschlag. — Als Terephtalylchlorid in absolut-ätherischer Lösung langsam mit Zinkäthyl versetzt, nach Beendigung der heftigen Reaction der Aether verjagt, der Rückstand mit Wasser behandelt, sodann mit Aether extrahirt und dieser Auszug vorsichtig verdunstet wurde, krystallisirte *Terephtalyläthyl*, $C_6H_4=[(-COC_2H_5)_2]$, in prachtvoll glänzenden, weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln aus. Weder durch Erhitzen desselben mit freiem, noch auch mit salzsaurem Hydroxylamin (im letzteren Falle auf 150°) gelang es, eine Reaction einzuleiten. Danach wäre die Substanz richtiger als ein ε-Lacton, $C_6H_4=[-CO-O-C(C_2H_5)_2-]$, aufzufassen. Das Aethylterephtalyl verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. — Die in dieser Abhandlung verzeichneten Thatsachen beweisen, dafs sich ein Gesetz über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone vorläufig noch nicht aufstellen läfst. — Zum

Schlusse studirte Derselbe noch die Einwirkung von Hydroxylamin auf ein amidirtes Keton, nämlich auf *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ [1]. Während freies Hydroxylamin nicht einwirkt, erfolgt die Reaction leicht mit dessen Chlorhydrat. Man erhitzt das Keton (1 Mol.) mit dem salzsauren Hydroxylamin ($1^1/_2$ Mol.) unter Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure, in wenig Alkohol gelöst, einen Tag lang am Rückflufskühler zum Sieden. Alsdann wurde die gröfste Menge des Alkohols verjagt, mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und dessen Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der so resultirende, bei 98 bis 99° schmelzende Körper entsprach der Formel $C\equiv[-C_6H_4N(CH_3)_2, =N(OH), -C_6H_4N(CH_3)_2]$.

Fr. Walder [2]) untersuchte die *Benzylderivate* des *Hydroxylamins*. Als Ausgangsmaterial diente das *Dibenzylhydroxylamin*, $(C_6H_5CH_2-)_2=N(OH)$, von Schramm [3]), welches sich entgegen der Angabe des Letzteren in Salzsäure löst, wenn auch nur schwer. Bei der Darstellung [3]) dieses Körpers resultirten, nach ein- bis zweistündigem Erhitzen, stets nur 58 bis 60 Proc. der theoretischen Ausbeute. Aus der Mutterlauge liefs sich durch Eindampfen eine neue, noch zu untersuchende *Verbindung* gewinnen. Das *Chlorhydrat*, $(C_6H_5CH_2)_2=NOH.HCl$ [3]), des Dibenzylhydroxylamins erhält man durch Umkrystallisiren in perlmutterglänzenden, länglichen Blättchen. Aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen der Base und von Platinchlorid erscheint beim Verdunsten das *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_2=NOH.HCl]_2.PtCl_4$, in kleinen, braunrothen, spitzen Krystallen, welche in Wasser schwer löslich sind. — Mit der genau berechneten Menge Chloracetyl liefert die Base die *Verbindung* $N(C_6H_5CH_2)_2(OC_2H_3O)$. Diese erscheint aus wässerigem Alkohol in weifsen, federförmigen Krystallen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 173° schmelzen. Sie löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — Bei Anwendung eines Ueberschusses an Acetylchlorid resultirte eine gelbe Flüssigkeit, welche an Aether zwei, durch fractionirte Destillation von einander trennbare Producte abgab, nämlich

---

[1]) JB. f. 1876, 494. — [2]) Ber. 1886, 1626. — [3]) JB. f. 1883, 628.

Benzaldehyd und *Benzoësäure-Benzyläther* (Schmelzpunkt 20°, Siedepunkt 350°). Die rückständige Masse lieferte auf Wasserzusatz salzsaures Dibenzylhydroxylamin und die Mutterlauge von diesem mit Natronlauge *Monobenzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$ (Siedepunkt 183°), und geringe Mengen einer oberhalb 300° übergehenden, in Wasser unlöslichen, in einer Kältemischung nicht erstarrenden *Substanz*, deren Untersuchung noch aussteht. Unter der Einwirkung des Acetylchlorids war somit das Dibenzylhydroxylamin nach der Gleichung $N(C_7H_7)_2OH = C_7H_7NH_2 + C_6H_5COH$ gespalten worden in Benzylamin und Benzaldehyd, von welchem letzteren ein Theil in Benzoësäure und Benzylalkohol zerfiel, die dann den Benzoësäure-Benzyläther bildeten. Entsprechend dieser Auffassung gelang auch die Spaltung des Dibenzylhydroxylamins in Benzaldehyd und Benzylamin in glatter Weise durch mehrstündiges Kochen jenes Körpers mit, mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig. Durch bloſses Kochen mit starker Salzsäure wurde nur das Chlorhydrat des Dibenzylhydroxylamins erzeugt. — Die Einwirkung des Benzoylchlorids auf Dibenzylhydroxylamin verläuft nicht glatt, indem sowohl bei Anwendung einer äquimolekularen Menge als auch eines Ueberschusses an Chlorbenzoyl nur salzsaures Dibenzylhydroxylamin und Benzoësäure-Benzyläther sich ergaben. — Wird Dibenzylhydroxylamin mit Jodmethyl ($1^1/_2$ Mol.) und Natrium (in 10 Thln. Alkohol gelöst) behandelt, so entsteht *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_2N(OC_7H_7).C_7H_7J$. Letzteres bildet spitze, weiſse, schwer in Wasser, nicht in Aether lösliche und bei 148° schmelzende Krystalle. Das Auftreten dieses Körpers läſst sich durch die Annahme erklären, daſs zunächst das Jodmethyl mit einem Theile des Dibenzylhydroxylamins Jodbenzyl erzeugt, welches nach der Gleichung $N(C_7H_7)_2OH + 2C_7H_7J = HJ + N(C_7H_7)_2(OC_7H_7)(C_7H_7)J$ weiter reagirt. Der neue Körper stellt die erste vom Hydroxylamin abstammende Ammoniumverbindung vor. Seine directe Darstellung aus Hydroxylamin gelang bisher nicht. Von Kalilauge wird derselbe nicht zersetzt. Mit feuchtem Silberoxyd giebt er eine leicht lösliche, stark alkalisch riechende *Base*. — Durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Chlor-

benzyl in alkoholischer Lösung entsteht *Tribenzylhydroxylamin*, $N(C_7H_7)_2OC_7H_7$, dessen *Chlorhydrat*, $N(C_7H_7)_2(OC_7H_7).HCl$, aus der zuvor mit Aether von überschüssigem Benzylchlorid befreiten Flüssigkeit durch Verdunsten in weifsen, zu Gruppen vereinigten Krystallen sich ergiebt. Diese sind ziemlich schwer in Wasser, nicht in Aether löslich und schmelzen bei 171 bis 172°. Die Base selbst scheidet sich aus Aether in weifsen, kurzen, prismatischen, bei 119° schmelzenden Krystallen aus. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Chloroplatinat*, $[(C_7H_7)_2N(OC_7H_7).HCl]_2.PtCl_4$, erscheint aus alkoholischer Flüssigkeit in kleinen, röthlichgelben, schwer in Alkohol löslichen und bei etwa 150° schmelzenden Krystallen. — Phosphortrichlorid reagirt mit dem *Dibenzylhydroxylamin* sehr leicht unter glatter Bildung von *Benzylbenzenylamin*, $C_7H_7N{=}CHC_6H_5$, resp. dessen Chlorhydrat. Wahrscheinlich war zuerst der Körper $N(CH_2C_6H_5)_2Cl$ entstanden und dieser unter Salzsäureabspaltung in obige Verbindung übergegangen. Man trägt das gepulverte Dibenzylhydroxylamin sehr allmählich in überschüssigen Trichlorphosphor ein, setzt Eiswasser hinzu und dampft ein. Es krystallisirt alsdann das *salzsaure Benzylbenzenylamin*, $(C_6H_5CH_2)N{=}CHC_6H_5 . HCl$, in langen, schmalen Blättchen und Tafeln vom Schmelzpunkt 251° (unzersetzt) aus. Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung fällt Kalilauge die freie Base als Oel aus, welches mit Aether aufgenommen werden kann und beim Verdunsten des getrockneten Auszuges als hellgelbes, unzersetzt bei etwa 300° destillirendes Oel hinterbleibt. Die Base hat starken, ammoniakähnlichen Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Mit Säuren verbindet sie sich sofort zu Salzen, die ziemlich schwer von Wasser aufgenommen werden. Aus alkoholischer Flüssigkeit resultirt das *Chloroplatinat* als krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol in goldgelben kleinen Krystallen erscheint. Mit Jodmethyl giebt die Base sofort ein krystallinisches *Jodmethylat*. — Derselbe[1]) hat eine

[1]) Ber. 1886, 3287.

weitere Abhandlung unter der nämlichen Ueberschrift veröffentlicht. Die oben erwähnte, durch Reaction von *Dibenzylhydroxylamin* mit Phosphortrichlorid entstehende Base ist nicht *Benzylbenzenylamin*, $C_7H_7N{=}CHC_6H_5$, sondern *Dibenzylamin*, $(C_7H_7)_2NH$. Bei ihrer Bildung tritt kein Phosphoroxychlorid auf. Das Dibenzylamin ist in dieser Weise leicht zu erhalten. Das oben erwähnte *Chloroplatinat* der Base hatte die Zusammensetzung $[(C_7H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Das *Nitrat*, $(C_7H_7)_2NH.HNO_3$, bildete glänzende, sehr schwer in Wasser lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 186°. Das durch Erhitzen dieser Base mit Benzylchlorid resultirende *Tribenzylamin* (Schmelzpunkt 91°[1]) gab ein bei 125° schmelzendes *Nitrat*. In salzsaurer Lösung giebt das Dibenzylamin mit der berechneten Menge Natriumnitrit ein rasch erstarrendes *Nitrosoamin*, $(C_7H_7)_2N(NO)$, welches aus Ligroïn in spröden, weifsen, bei 61° schmelzenden Krystallen erscheint. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine in sehr schöner Weise. Eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von Pikrylchlorid liefert mit einer alkoholischen Lösung von Dibenzylamin rasch eine Ausscheidung des in orangegelben Blättchen vom Schmelzpunkt 171° krystallisirenden *Pikroamides*. Nach Walder verläuft die Bildung des Dibenzylamins bei obiger Reaction in zwei Phasen, welche durch folgende zwei Gleichungen ausgedrückt werden: $(C_7H_7)_2N(OH) + PCl_3 = HCl + (C_7H_7)_2NO.PCl_2$ und $(C_7H_7)_2NOPCl_2 + 3H_2O = 2HCl + H_3PO_4 + (C_7H_7)_2NH$. Entsprechend dieser Auffassung resultirt beim Extrahiren des Reactionsproductes aus Dibenzylhydroxylamin und Phosphortrichlorid mit absolutem Aether zunächst kein Dibenzylamin, sondern ein phosphor- und chlorhaltiges, hellgelbes, ziemlich unbeständiges *Oel*, welches mit Wasser glatt Phosphorsäure, Salzsäure und Dibenzylamin ergiebt. Jenes Oel zersetzt sich beim Destilliren total. Es brennt mit stark rufsender Flamme. — Der in der vorigen Abhandlung (S. 861) als *Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid* bezeichneten *Verbindung*

---

[1]) JB. f. 1885, 928.

kommt nicht dieser Name zu, da dieselbe nach der Formel $N_2(C_7H_7)_4O$. HJ zusammengesetzt ist. Sie wird durch fixe Alkalien zersetzt. Zur Abscheidung der freien *Base*, $N_2(C_7H_7)_4O$, zersetzt man dies Jodhydrat am besten mit feuchtem Silberoxyd. Die in Wasser lösliche, im höchsten Grade zerfliefsliche Base löst sich in Aether schwer auf. Sie resultirt aus dem Filtrate vom entstandenen Silberjodide durch Eindampfen als stark alkalisch reagirender Syrup, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Die Base destillirt in sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. Das aus ihrer salzsauren Lösung gewonnene *Chloroplatinat*, $N_2(C_7H_7)_4O . 2HCl . PtCl_4$, erscheint aus wässerigem Alkohol in feinen, gelben Nädelchen, die sich nicht in kaltem, schwer in warmem Wasser, nicht in Aether lösen und bei 153° schmelzen. Das *Sulfat*, $N_2(C_7H_7)_4O . H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 152° schmelzenden Säulen. Es ist nicht in Alkohol und Aether, leicht in salzsäurehaltigem Wasser löslich. Das *Nitrat*, $N_2(C_7H_7)_4O . 2HNO_3$, löst sich sehr schwer in Wasser und erscheint daraus in schönen, weifsen, federförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 159°. Das *Chlorhydrat*, $N_2(C_7H_7)_4O . 2HCl$, ist nicht leicht, aber doch leichter als das Nitrat in Wasser, nicht in Aether löslich. Es bildet dicke, perlmutterglänzende Säulen. Aufser obigem *Jodhydrate* läfst sich noch ein zweites von der Formel $N_2(C_7H_7)_4O . 2HJ$ gewinnen, und zwar, indem man das erstere in trockenem Aether suspendirt und Jodwasserstoff einleitet. Das neue Jodhydrat erscheint aus Alkohol in weifsen, bei 27° schmelzenden Krystallen. Dasselbe läfst sich auch aus der Base mit überschüssiger, wässeriger Jodwasserstoffsäure darstellen. — Läfst man *Dibenzylhydroxylamin* mit Natrium und Jodäthyl reagiren, so entsteht eine von der vorigen gänzlich verschiedene *Base*, die aber auch nicht das erwartete *Aethyldibenzylhydroxylamin* ist, und welche noch näher zu untersuchen bleibt. — Derselbe stellt für die obige Base $N_2(C_7H_7)_4O$ die folgende Formel als die wahrscheinlichste auf: $(C_7H_7)_2N-O-N(C_7H_7)_2$, wonach jene Base der *Aether* (das *Anhydrid*) des *Dibenzylhydroxylamins* wäre. Die Base liefert durch Erhitzen mit Wasser nicht das Dibenzylhydroxylamin, ebenso wenig mit Acetanydrid

Acetyldibenzylhydroxylamin. — Als Nebenproduct bei der Darstellung des *Jodhydrats*, $N_2(C_7H_7)_4O.HJ$, ergiebt sich ein schwarzes Harz, welches nach Ausziehen jenes Salzes durch heifses Wasser zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren des Harzes aus verdünntem Alkohol resultirt das *Perjodid*, $N_2(C_7H_7)_4O.CH_3J.J_2$, des *Jodmethylats* der Base $N_2(C_7H_7)_4O$ in weichen, schwarzen Zacken. — Walder stellte noch den *Salpetrigsäureäther*, $N(C_7H_7)_2ONO$, des *Dibenzylhydroxylamins* dar, indem Er eine sehr gut gekühlte Lösung des Chlorhydrats des letzteren langsam mit wässeriger Kaliumnitritlösung versetzte. Die ausfallenden Flocken des Aethers liefern durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol flache, weifse, in Wasser nicht, in Ligroïn schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flocken vom Schmelzpunkt 82 bis 84°. Wird dagegen das Nitrit ohne Abkühlung rasch eingetragen, so entsteht das oben beschriebene *Nitrosoamin* des Dibenzylamins. — Dampft man das bei der Darstellung des *Dibenzylhydroxylamins* [1]) sich ergebende Filtrat von letzterem ein, so scheidet sich ein Oel aus, welches bei Monate langem Stehen Krystalle von *Tribenzylamin*, $N(C_7H_7)_3$, abscheidet. Bei der Behandlung desselben Oeles mit Aether fallen Blättchen von *salzsaurem Dibenzylamin* aus. Aus der Mutterlauge von jenem Oele scheidet Aetzkali *Monobenzylamin*, $C_7H_7NH_2$, als Oel ab.

H. Goldschmidt und L. Schulhof [2]) berichteten weiter über das *Camphylamin* [3]). Die Darstellung des Camphylamins aus Campheroximanhydrid mit Hülfe von Alkohol und Natrium führten Sie folgendermafsen aus. Campheroximanhydrid (3 bis 5 g) wurde in einem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und so lange mit Natrium versetzt, bis dieses selbst in der Wärme sich nur noch schwer löste. Durch Eingiefsen der Masse in Wasser, Neutralisiren mit Salzsäure, Extrahiren mit Aether, schwaches Eindampfen der zurückgebliebenen wässerigen Lösung, Uebersättigen mit Natronlauge und Destilliren mit Wasserdampf resultirte die Base als ein Oel, welches nach dem Aufnehmen mit Aether

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung Desselben (S. 860). — [2]) Ber. 1886, 708. — [3]) JB. f. 1885, 911, 1659.

und dem Verdunsten des Auszuges bei 194 bis 196° nahezu vollständig überging. Die beim Stehen dieses Oeles an der Luft oder noch rascher beim Ueberleiten von Kohlensäure sich bildende feste, wachsartige Masse scheint das *Camphylaminsalz*, $C_{10}H_{17}NH-CO_2-NH_3C_{10}H_{17}$, der *Camphylcarbaminsäure*, $C_{10}H_{17}NH-COOH$, zu sein. Beim Hinzufügen verdünnter Säuren entstehen Camphylaminsalze und es entweicht Kohlensäure. Das *Chloroplatinat*[1], $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$, des Camphylamins bildet nach dem Umkrystallisiren aus heifsem salzsäurehaltigem Alkohol glänzende, goldgelbe, wasserfreie Blättchen, die sich oberhalb 200° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Es löst sich in Wasser fast nicht, in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol ziemlich schwer. *Camphylaminchlorhydrat-Quecksilberchlorid*, $C_{10}H_{19}N.HCl.HgCl_2$, ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag. Aus heifsem Wasser, worin es sich leicht löst, erscheint es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Blättchen, welche nach Michael dem rhombischen Systeme angehören. *Saures oxalsaures Camphylamin*, $C_{10}H_{19}N.C_2H_2O_4.{}^1/_2H_2O$, fällt aus einer wässerigen Lösung von salzsaurem Camphylamin auf Zusatz von Oxalsäure in farblosen, glänzenden Krystallen aus, die sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Das leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser lösliche Salz krystallisirt nach Michael im rhombischen Systeme. Es schmilzt unter Zersetzung bei 194°. *Schwefelsaures Camphylamin*, $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2SO_4.H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum in farblosen, leicht löslichen Nadeln. Beim Erwärmen der Lösung, namentlich in Gegenwart von freier Säure, tritt Zersetzung ein. Ebenso verhält sich das Chlorhydrat. Das Sulfat erscheint nach Michael in langen, rhombischen Prismen mit aufgesetzter, sehr stumpfer Pyramide. Das *Dichromat*, $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2Cr_2O_7$, wird durch Kaliumdichromat aus der Lösung des Chlorhydrats in orangerothen Blättchen gefällt, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es ist ziemlich leicht zersetzlich und schwärzt sich schon bei etwa 70°. Das in gelben Blättchen krystallisirende *Golddoppelsalz* ist äufserst veränderlich. Das *Pikrat* bildet feine, hellgelbe Nädelchen, welche bei 190° zusammensin-

[1]) JB. f. 1885, 911, 1659.

tern und bei 194° unter völliger Zersetzung geschmolzen sind. — *Benzoylcamphylamin*, $C_{10}H_{17}NHCOC_6H_5$, entsteht neben salzsaurem Camphylamin beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Camphylamin (2 Mol.) mit einer solchen von Benzoylchlorid (1 Mol.). Das Filtrat von dem sich ausscheidenden salzsauren Camphylamin wird verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Das Benzoylderivat bildet alsdann farblose, drusenförmig gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt 75 bis 77°. Mit Jodäthyl ergab das Camphylamin schon in der Kälte eine krystallinische, farblose Masse, welche aus einem Gemenge der Jodhydrate verschiedener Basen bestand, deren nähere Untersuchung unterblieb. Aus den gemischten Aetherlösungen äquimolekularer Mengen Camphylamin und Phenylsenföl resultirt durch Verdunsten der *Camphylphenylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$, als krystallinische Masse. Die mit kaltem Ligroïn gewaschene und aus Aether umkrystallisirte Verbindung bildet glänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 118°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Mit Schwefelkohlenstoff liefert das Camphylamin *camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin*, $CS(NHC_{10}H_{17})SHNH_2C_{10}H_{17}$, welches nach dem Lösen in wenig heifsem Benzol und Ausfällen mit viel Ligroïn eine weifse, sehr voluminöse Masse bildet. Diese sintert bei 110° zusammen und ist bei 116° völlig geschmolzen. Bei Behandlung mit Natronlauge ergiebt sie eine Abscheidung von Camphylamin und das atlasglänzende Blättchen bildende *camphyldithiocarbaminsaure Natrium*, $CS(NaS)NHC_{10}H_{17}.3H_2O$, welches sich aus heifser, sehr verdünnter Natronlauge umkrystallisiren läfst. Das Salz zersetzt sich schon bei 100°, ist in kaltem Wasser löslich und wird durch heifses zersetzt. *Camphylsenföl*, $C_{10}H_{17}NCS$, wird in geringer Menge erhalten, wenn man camphyldithiocarbaminsaures Camphylamin mit einer Quecksilberchloridlösung kocht. Dabei destillirt die genannte Verbindung als stechend riechendes Oel über. Wenn ihre ätherische Lösung mit Anilin versetzt, der Aether verdunsten gelassen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und die so erhaltene krystallisirte Masse nach dem

Waschen mit Ligroïn mehrmals aus Aether umkrystallisirt wird, so ergiebt sich obiger Camphylphenylthioharnstoff. Derselbe bildet sich hier nach der Gleichung $C_{10}H_{17}NCS + C_6H_5NH_2 = CS(NHC_6H_5)NHC_{10}H_{17}$. Auch bei Einwirkung von Jod auf die Alkohollösung des camphyldithiocarbaminsauren Camphylamins scheint Camphylphenylsenföl zu entstehen. Das Camphylamin ist nach Bildung und Verhalten ein primäres Amin. Es giebt als solches auch die Carbylaminreaction mit Chloroform und alkoholischem Kali.

L. Maschke[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *β-Naphtylamins*. Wird letzteres (6 Mol.) mit Acetylchlorid (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (1 Mol.) in geschlossenem Rohre auf 150° erhitzt, so entsteht das bei 168° schmelzende *Aethenyl-β-dinaphtylamidin*, $CH_3C\equiv[=NC_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$. Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Zersetzung; Wasser fällt sodann ein bei 222 bis 224° schmelzendes Pulver aus. — *Benzenyl-β-dinaphtylamidin*, $C_6H_5C\equiv[=NC_{10}H_7, -NHC_{10}H_7]$, entsteht analog dem vorigen Körper und schmilzt bei 155°. — Beim Erhitzen von β-Naphtylamin (15 g) mit Aethylenbromid (30 g) in geschlossenem Rohre auf 150° entsteht *β-Monoäthylendinaphtylamin*, $(C_{10}H_7NH)_2C_2H_4$, vom Schmelzpunkt 153°. — *β-Acetnaphtalid*[2]) liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure zwei *Dinitro-β-acetnaphtalide*, $C_{10}H_5(NO_2)_2NHC_2H_3O$, von denen das eine in Alkohol löslich, das andere unlöslich ist. Ersteres schmilzt bei 185°, letzteres bei 235°. Die Reduction dieser beiden Körper zu Amidoverbindungen war durch Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium nicht zu erzielen. — Das beim Zusammenschmelzen von β-Naphtylamin (1 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) entstehende *Phtal-β-naphtylimid*, $C_{10}H_7N=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$, schmilzt bei 218°. — Das in analoger Weise zu erhaltende *Phtal-α-naphtylimid* schmilzt bei 182°. — Das Product der Einwirkung von *Benzoylchlorid* und Chlorzink liefs sich nicht isoliren. — Bei 100° und unter Druck liefert β-Naphtylamin (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) glatt das *Trimethyl-β-naphtylammoniumjodid*. Da-

[1]) Chem. Centr. 1886, 824. — [2]) JB. f. 1881, 476 (Cosiner).

bei liefs sich aber auch ein Theil des Jodmethyls durch Methylalkohol ersetzen. Als jenes Jodid einen Tag lang in geschlossenem Rohre auf 300 bis 330° erhitzt und das harzige Product mit Wasserdampf destillirt wurde, ging ein hellgelbes, bei 275 bis 276° siedendes Oel über, welches ein *Trimethylnaphtalin* vorstellte. Das *Pikrat* des letzteren schmolz bei 132 bis 133°. Die Producte der Einwirkung von Brom liefsen sich nicht isoliren. Ebenso führte die Oxydation mit Salpetersäure und übermangansaurem Kalium zu keinem entscheidenden Resultate.

E. Reusch [1]) machte weitere Mittheilungen [2]) über die Krystallform des *δ-Mononitroacetnaphtalids*, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ (Schmelzpunkt 142°), von Lellmann [2]). Es ist nachzutragen, dafs die Formen (110), (212) und (012), sowie die Fundamentalwinkel $(110):(1\bar{1}0) = 71^\circ\ 00'$ und $(212):(2\bar{1}2) = 27^\circ\ 41'$ beobachtet worden sind. — Das *γ-Mononitronaphtylamin*, $C_{10}H_6(NO_2)NH_2$ [3]) (Schmelzpunkt 144°), krystallisirt nach Demselben monosymmetrisch. $a : b : c$ ist $= 0{,}921 : 1 : 1{,}0738$ (vgl. die frühere Untersuchung Desselben [3]), $\beta = 83^\circ\ 22'$. Die beobachteten Formen waren (100), (001), ($\bar{1}$02,) (120) und (121), die Fundamentalwinkel $(120) : (1\bar{2}0) = 122^\circ\ 42'$, $(100) : (001) = 83^\circ\ 22'$ und $(001) : (\bar{1}02) = 31^\circ\ 50'$.

R. Meldola [4]) theilte in einer „Vermischte Notizen" überschriebenen Abhandlung eine vortheilhafte Methode zur Darstellung gröfserer Mengen des *Dinitro-α-naphtylamins* von Liebermannn und Hammerschlag [5]) mit. Man acetylirt α-Naphtylamin durch mehrstündiges Kochen mit viel überschüssigem Essig (Eisessig? *B.*), fügt sodann in der Wärme die theoretische Menge Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 hinzu, welche zuvor mit Eisessig verdünnt worden war, und erwärmt bis zur Vollendung der Nitrirung. Das Product wird in viel kaltes Wasser eingegossen, die als gelber Krystallbrei ausfallende Dinitroverbindung mit kaltem Wasser gewaschen und in feuchtem Zustande

[1]) Zeitschr. Kryst. **11**, 335 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1884, 773. — [3]) Daselbst S. 774. — [4]) Ber. 1886, 2683. — [5]) JB. f. 1876, 412; vgl. auch Witt, folgende Abhandlung.

in kleinen Portionen mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Durch die hierbei frei werdende Wärme wird die Acetylgruppe abgespalten. Man erhitzt jedoch vortheilhaft noch etwas. Beim Eingiefsen der heifsen Lösung in kaltes Wasser fällt das Dinitro-α-naphtylamin als orangerother Brei aus. Die Ausbeute an rohem Dinitronaphtylamin ist fast die theoretische. Letzteres ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein. — Derselbe hat über das von Städel und Bauer[1]) beschriebene *m-Mononitrophenylazodimethylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N=NC_6H_4N(CH_3)_2$, schon früher[2]) unter dem Namen *m-Nitrobenzolazodimethylanilin* bekannt, eingehend berichtet.

O. N. Witt[3]) hat das gewöhnliche, aus käuflichem Martiusgelb durch Lösen in siedendem Wasser und Fällen mit Salzsäure leicht rein zu erhaltende *Dinitro-α-naphtol*[4]) der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unterworfen. Bei 170° erfolgte bereits eine Reaction, welche nach sechs- bis siebenstündigem Erhitzen auf 190 bis 200° beendigt war. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen, citronengelben Nadeln abgesaugt und mit kochendem Wasser gewaschen. Sie schmolzen bei 239° und erwiesen sich als das *Dinitro-α-naphtylamin* von Liebermann und Hammerschlag[5]), für welches Diese den Schmelzpunkt 235° angaben. Durch Nitriren von Acet-α-naphtalid erhielt Derselbe das bei 247° schmelzende *Dinitroacet-α-naphtalid*[5]) und aus diesem durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° das Dinitro-α-naphtylamin vom Schmelzpunkt 236°. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig schmolz letzterer Körper bei 238 bis 239°. Er glich im Aussehen und Verhalten völlig dem aus Dinitro-α-naphtol erhaltenen Dinitro-α-naphtylamin. — Aus dem *Acetylderivate* spaltet wässerige Kalilauge schon in der Kälte die Acetamidogruppe ab, unter Erzeugung von *Dinitro-α-naphtol*, dessen Kaliumsalz aus der rothen Lösung auskrystallisirt. — Wird Dinitro-α-naphtylamin mit alkoholischem Ammoniak sechs bis acht Stunden lang auf 220° erhitzt, so geht es unter Stickstoff-

---

[1]) Dieser JB. weiter unten: Azoverbindungen (S. 1020). — [2]) JB. f. 1884, 827. — [3]) Ber. 1886, 2032. — [4]) JB. f. 1867, 720. — [5]) JB. f. 1876, 412.

entwickelung in Lösung. Der entstandene gelbe Körper löst sich in wässerigem Ammoniak und zeigt die Reactionen eines *Nitroamidonaphtols*. Näher untersucht wurde diese Verbindung nicht.

Nach E. Lellmann [1]) zeigt, entgegen den Befunden von Lawson [2]), auch das *α-β-o-Naphtylendiamin* gegen *Allylsenföl* das von Ersterem [3]) beschriebene Verhalten der *o-Diamine*. Bei schwachem Erwärmen der Base mit dem Senföle löste sich erstere auf, anscheinend unter Eintreten einer Reaction. Beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung des überschüssigen Senföles hinterblieb eine weifse, bei sehr hoher Temperatur schmelzende Masse. Gleichzeitig zeigte sich der Geruch des Diallylthioharnstoffs. Der mit heifsem Alkohol gewaschene Rückstand enthielt Schwefel und löste sich leicht in warmer Natronlauge, lieferte aber auch bei längerem Kochen dieser Lösung mit essigsaurem Blei durchaus kein Schwefelblei. Zur Darstellung des *Diallylnaphtylendithioharnstoffs*, $C_{10}H_6(NHCSNHC_3H_5)_2$, wird eine alkoholische Lösung der Base mit etwas überschüssigem Allylsenföl im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt, sodann der Alkohol verdunsten gelassen. Es resultirte der Harnstoff dabei in kleinen Warzen, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feine, seideglänzende Nadeln übergingen. Beim Erhitzen des Körpers tritt von etwa 170° an Geruch nach Diallylthioharnstoff auf, unter Lockerwerden der Masse. Zur Erreichung der vollständigen Zersetzung wurde kurze Zeit auf 200° erhitzt. Die mit Alkohol wiederholt ausgekochte Substanz schmolz nicht im Schwefelsäurebade, sondern erst beim Erhitzen über freier Flamme. Lellmann hält diesen Körper für *Naphtylenthioharnstoff*, $C_{10}H_6$=[–NH–CS–NH–]. Auch mit Phenylsenföl erzeugt das Naphtylendiamin leicht ein Additionsproduct. Beim Kochen der beiden Substanzen mit einander in alkoholischer Lösung fällt *Diphenylnaphtylendithioharnstoff*, $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2$, als körnig krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag aus. Beim Erhitzen desselben auf 180° bis 200° sublimirt Diphenylthioharnstoff und es hinterbleibt obiger Naphthylenthioharnstoff. Die Zersetzung erfolgt nach der Glei-

---

[1]) Ber. 1886, 808. — [2]) JB. f. 1885, 1043. — [3]) Daselbst S. 860.

chung $C_{10}H_6(NHCSNHC_6H_5)_2 = C_{10}H_6{=}[-NH-CS-NH-] + CS(NHC_6H_5)_2$.

H. Schiff[1]) machte weitere[2]) Mittheilungen über *Farbbasen* aus *Furfurol*. Von neuerdings hergestellten Basen aus je 1 Mol. Monamin und Furfurol hebt Er nur das mit β-Naphtylamin erhaltene *β-Furfuronaphtylin*, $C_{10}H_7N{=}CHC_4H_3O$, hervor. Das Hydrat des letzteren resultirt aus Furfurol und β-Naphtylamin als eine purpurfarbige, dicke Flüssigkeit, die in wenigen Minuten unter Wasserabgabe und Erwärmung die obige Base liefert. Diese erscheint aus Weingeist in farblosen, glänzenden, bei 85° schmelzenden Blättchen. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{11}NO.HCl$, krystallisirt in goldgelben, in Weingeist mit tiefrother Farbe löslichen Nadeln. In höherer Temperatur geben die Base und das salzsaure Salz einen stark blau fluorescirenden Körper. — Ebenso wie früher aus Diphenylamin, wurden jetzt auch aus anderen *secundären aromatischen Monoaminen* — Alkylanilinen — Salze von Furfurolfarbbasen erhalten, so z. B. das *Dimethylanilinfurfurchlorhydrat*, $C_5H_4O_2{=}[C_6H_6(CH_3)N]_2.HCl$, mit Hülfe von Monomethylanilin. Das Salz erscheint in schönen, violetten, bei 94° schmelzenden Krystallen, die sich mit tief carmoisinrother Farbe lösen. — *Aethylharnstoff* reagirt mit Furfurol sehr ähnlich wie gewöhnlicher Harnstoff[3]). — In Abwesenheit wasserentziehender Mittel ergeben *tertiäre aromatische Basen* keine Furfurolfarbreaction. Bei der Bildung der von O. Fischer[4]) mit Dimethylanilin unter Anwendung von Chlorzink erhaltenen Furfurolbase, $C_{21}H_{24}N_2O$, findet Wasseraustritt statt. — In jene Furfurolbasen können auch gleichzeitig zwei verschiedene aromatische Amine eintreten und zwar zugleich primäre und secundäre Basen oder Mono- und Diamine. So wurden beispielsweise unter anderen die folgenden Verbindungen dargestellt: *Monomethylanilinfurfuranilinchlorhydrat*, $C_5H_4O_2{=}[-C_6H_7N,-C_6H_6(CH_3)N].HCl$, *Benzidindifurfuranilinchlorhydrat*, $(C_5H_4O_2)_2{\equiv}[{=}(C_6H_7N)_2{=}C_{12}H_{12}N_2].2\,HCl$, *Toluylendiamindifurfuranilinchlorhydrat*, $(C_5H_4O_2)_2{\equiv}[=2\,C_6H_7N,$

[1]) Ber. 1886, 847. — [2]) JB. f. 1879, 707 f. — [3]) Vgl. JB. f. 1877, 1077. — [4]) JB. f. 1878, 453.

$=C_7H_6(NH_2)_2]$. 2 HCl. Diese und ähnliche Verbindungen entstehen durch directe Addition der Componenten. Sie sind fuchsinartig, grün bis broncefarbig, metallglänzend, lösen sich mit rother bis blauvioletter Farbe in Weingeist und krystallisiren aus letzterem wieder. Auch aus den gut krystallisirenden Anilinsalzen *aromatischer Amidosäuren* entstehen mit Furfurol hierher gehörige Basen. Dabei figurirt die Amidosäure selbst als zweites Basenmolekül. Hierher zu rechnen sind beispielsweise: *Anilinfurfurobenzamat*, $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2, -C_6H_4(NH_2)CO_2H]$, und *Anilinfurfuronaphthionat*, $C_5H_4O_2=[-C_6H_5NH_2, -C_{10}H_6(NH_2)SO_3H]$. Diese Verbindungen haben Charakter und Eigenschaften der mit zwei verschiedenen Aminen und Salzsäure erhaltenen Salze von Furfurolbasen. Die Metallsalze oder Aether der Amidosäuren ergeben mit einem Amin und Furfurol erst nach Säurezusatz die Farbreaction. *Amidodinitrophenol* (*Pikraminsäure*) reagirt nicht direct, aber in Form des Ammoniumsalzes mit Furfurol. Das entstehende *Ammoniumfurfuropikramat*, $C_6H_2\equiv[-C_5H_4O_2NH_2, =(NO_2)_2, -ONH_4]$, krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden Nadeln, welche sich oberhalb 185° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Entzieht man das Ammoniak, selbst durch die schwächsten Säuren, so zerfällt die Verbindung in ihre Constituenten. *Pikraminsaures Ammonium* vereinigt sich auch mit anderen *Aldehyden* direct. Mit Acetanhydrid zersetzt, ergiebt das Ammoniumfurfuropikramat *Acetyldinitroamidophenol*, $C_6H_2(NH_2)(NO_2)_2OC_2H_3O$. Letzteres resultirt auch direct aus Pikraminsäure und wenig Essigsäureanhydrid. Es bildet kleine, fast farblose, bei 193° schmelzende, nicht in verdünntem, wässerigem Ammoniak lösliche Prismen. — *Pyroschleimsäure*, wie ihre Salze, *Pyromucamid*, *Anilinpyromucat* und *Pyromucanilid* (lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 123,5°), erzeugen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder mit anderen aromatischen Basen und mit Aminsäuren keine Farbstoffbasen. Andererseits werden solche geliefert mit *Thiofurfurol* und *Hydrofurfuramid*, nicht aber mit dem isomeren *Furfurin*. Dies zeigt, daſs die Furfurangruppe bei der Farbstoffbildung nicht betheiligt ist und die Reaction ausschlieſslich in der Aldehydgruppe Platz greift, in welcher der doppelt gebundene Sauerstoff durch zwei aro-

matische Basengruppen ersetzt wird. Hiernach wären die Farbbasen aus Furfurol hinsichtlich ihrer Constitution dem Rosanilin und anderen derartigen Farbstoffbasen an die Seite zu stellen. — In einer weiteren Abhandlung nennt Derselbe[1]) behufs Abkürzung der Namen das *Furfuran*, C–C–O–C–C (Ring), jetzt *Furan*.

Der ausgesprochene basische Charakter der Condensationsproducte von Furfurol und Aminen und der Umstand, dafs bei verschiedenartigen Umsetzungen derselben das Furfurol und das Amin nicht zurückgebildet werden, sprechen für eine dem Rosanilin analoge Constitution jener Farbbasen, wie schon oben angedeutet wurde. Letztere wären danach auf ein *Furandiamidodiphenylmethan*, $C_4H_3OCH(C_6H_4NH_2)_2$, zurückzuführen. Furfurolderivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, zeigen keine Farbstoffreactionen mit Anilin und dessen Chlorhydrat, so z. B. *Furfurin*, *Furoïn*, *Furil* u. s. w. *Hydrofurfuramid* und *Thiofurfurol* ergeben mit Anilin langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme Ammoniak beziehungsweise Schwefelwasserstoff und Furfurol. Beide Körper liefern daher mit Anilin die Farbreaction. *Furfurophenylhydrazid* verhält sich mit Anilin und Essig- oder Ameisensäure ebenso, während es mit Anilin allein oder in Gegenwart von Benzoë-, Pyroschleim-, Oxalsäure u. s. w. keine Reaction giebt. *Furfuralkohol*, $C_4H_6OCH_2OH$, verhält sich dem Furfurol sehr ähnlich. Zur Darstellung des ersteren zersetzt man zweckmäfsig das Furfurol (10 g) mit wässeriger Kalilauge (5 g Aetzkali und 10 ccm Wasser), löst den ausgeschiedenen Krystallbrei von pyroschleimsaurem Kalium in sehr wenig Wasser, sättigt mit Kohlensäure und zieht den Furfuralkohol mit Aether aus. Furfurolfreier Furfuralkohol giebt mit Amidobenzoësäure, β-Naphtylamin und schwefligsaurem Leukanilin keine Farbreaction mehr, wohl aber mit Anilin und salzsaurem Anilin. Aus einer ziemlich verdünnten Lösung des Alkohols in Wasser fällt Anilin einen gelben, flockigen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO = C_5H_6O_2 + C_6H_7N - H_2O$. An der Luft färbt sich der Körper rothbraun. Alkohol nimmt ihn

[1]) Ber. 1886, 2153.

sehr leicht auf. Die mäfsig concentrirte Lösung färbt sich mit salzsaurem Anilin tiefroth und scheidet rothgrüne Krystallschuppen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO.C_6H_7N.HCl$ ab. Diese bilden Furfuralkohol und Anilin nicht wieder zurück. — *Furfurol* (3,9 g) und Phosphorpentachlorid (10 g) wirken bei allmählichem Zusatze des letzteren unter Kühlen mit Eis ohne stürmische Reaction und ohne Salzsäureentwickelung auf einander ein. Die schwarzgrüne Flüssigkeit ergiebt nach einigen Stunden eine heftige Reaction unter Bildung einer schwarzen, glänzenden Masse. Das direct erhaltene Product löst sich in Aether, Benzin, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. *Furfuraldichlorid*, $C_4H_3OCHCl_2$, liefs sich aus diesen Lösungen nicht abscheiden. Die letzteren geben langsam ebenfalls jene schwarze Masse. Jene Lösungen reagiren heftig mit Anilinbasen, unter *Farbstofferzeugung*. Mit Dimethylanilin liefern sie eine wenig beständige, blaue *Verbindung*. Die oben erwähnte schwarze Masse ist nach der Zersetzung mit Wasser in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Ihre Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{10}H_6O_3 = 2\,C_5H_4O_2 - H_2O$. Dies zeigt, dafs der Sauerstoff der Furangruppe auch dem Phosphorpentachlorid widersteht.

A. Bernthsen [1]) beobachtete beim Hindurchleiten von *Anilindampf* durch glühende Röhren auch die Bildung einer dem Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2$, *isomeren Base*. Zur Abscheidung der letzteren wurde das Rohdestillat zunächst vom Benzol befreit, dann das bis etwa 200° Uebergehende abdestillirt, um nochmals zu den Versuchen zu dienen, der über 200° siedende Theil mit Aether extrahirt und der Auszug mit Salzsäuregas gefällt. In dem Filtrate blieb neben anderen indifferenten Substanzen wesentlich Carbazol [2]). Der Niederschlag hinterliefs bei wiederholtem Ausziehen mit viel heifser, verdünnter Salzsäure eine harzige Masse. Die Lösung ergab mit Natronlauge einen dunklen Niederschlag, welcher bei der fractionirten Destillation mit überhitztem Wasserdampf zunächst eine flüssige, anilinhaltige, später eine feste Base, zuletzt einen zähen Rückstand lieferte. Aus den Destillaten

[1]) Ber. 1886, 420. — [2]) JB. f. 1862, 335.

wurden die Chlorhydrate dargestellt und letztere aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Ein anscheinend einheitliches Product zeigte die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$ und bildete kleine, grauweifse Blättchen. Die durch Ammoniak aus diesem Salze abgeschiedene feste Base, $C_{12}H_{12}N_2$, erschien aus viel heifsem Wasser in schönen, irisirenden, weifsen Blättchen. Sie ähnelt äufserlich sehr dem isomeren Benzidin und bildet auch ein schwer lösliches Sulfat. Ihr Schmelzpunkt ist 125°. Bernthsen nennt den Körper einstweilen *Isobenzidin.* Die wässerige Lösung des lezteren ergiebt mit Ferricyankalium, unterschiedlich vom Benzidin, in der Kälte keine Reaction und mit verdünntem Chlorwasser eine graubraune Färbung, während Benzidin damit der Reihe nach eine blaue, blaugrüne und rothe Lösung liefert. Die Schwefelkohlenstofflösung der Base giebt mit sehr schwachem Bromwasser zunächst eine röthliche, dann eine rothe Färbung des Schwefelkohlenstoffs, Benzidin dagegen zuerst eine dunkelblaue Färbung der wässerigen Lösung und einen blauen Niederschlag, später eine dunkelrothe Schwefelkohlenstofflösung. Concentrirte Salpetersäure färbt die Base, ohne viel davon aufzulösen, dunkelgrünschwarz, während bei Benzidin eine gelbe Lösung mit weifser Fällung resultirt. Auch das Verhalten der beiden isomeren Basen gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein verschiedenartiges. — Die Mutterlauge vom salzsauren Isobenzidin lieferte durch Versetzen mit Alkali, Aufnehmen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren ein von 220 bis 360° siedendes *Basengemisch.* Die von 240 bis 300° (anscheinend chinolinhaltige) und die von 300 bis 360° übergehenden Fractionen erzeugten mit concentrirter Salzsäure in Nadeln resp. Blättchen krystallisirende feste Salze. Die oberhalb 360° destillirte Flüssigkeit erstarrte nicht mit Salzsäure. Jene festen *Chlorhydrate* bildeten krystallisirte *Quecksilberchloriddoppelsalze*, und zwar stellte das aus den Blättchen gewonnene atlasglänzende Blättchen, das aus den relativ etwas leichter löslichen Nadeln hervorgehende wieder schöne Nadeln vor. Die Menge des nadelförmigen Chlorhydrats und seines Quecksilberdoppelsalzes war für die Analyse nicht ausreichend. Aus dem anderen, in Blättchen resultirenden Doppelsalze gewann

Er durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Krystallisiren das Chlorhydrat jetzt in farblosen Täfelchen. Die nicht zu verdünnte Lösung wird durch starke Salzsäure krystallinisch gefällt, während mäfsig concentrirte Salpetersäure Nadeln erzeugt. Bei der Oxydation der *Base* entsteht eine grün- oder braunschwarze, unlösliche Verbindung, so z. B. bei Zusatz von chromsaurem Kalium in der Kälte oder von Eisenchlorid in der Wärme zur neutralen Lösung des Chlorhydrats. Mit Platinchlorid entsteht ein hellgelber, rasch schwarz werdender, mit Jod-Jodkaliumlösung ein grünlichschwarzer, in der Wärme sich auflösender, beim Erkalten wieder ausfallender Niederschlag. Die freie Base liefs sich nur als farbloses Oel erhalten. — Unter den pyrogenen Umwandlungsproducten des Anilins liefs sich eine Verbindung C_6H_4=[–N–,–N–]=C_6H_4 oder C_6H_4=[–NH–,–NH–]=C_6H_4 nicht auffinden. Ebensowenig war die letztere Substanz aus *Di-o-diamidodiphenylamin*, $NH(C_6H_4NH_2)_2$, zu erhalten. — Was die Darstellung des letzteren anbelangt, so ging Bernthsen vom reinen (rothen) *Di-o-dinitrodiphenylamin* aus, welches Er aus dem Gemische mit der p-Verbindung, wie Witt und Nietzki[1]) durch Umkrystallisiren aus heifsem Anilin und Alkohol abschied. Um auch das (gelbe) *Di-p-dinitrodiphenylamin*[1]) rein zu gewinnen, ist das von Denselben vorgeschriebene Umkrystallisiren aus (Methylalkohol oder) Rohbenzol lästig und umständlich. Um kleine Mengen der p-Verbindung rein zu erhalten, genügt es nach Bernthsen, die Lösung des Rohgemisches der beiden Dinitrokörper in Aethylalkohol krystallisiren zu lassen. Anfangs scheidet sich aus der noch warmen Lösung nur oder fast nur das p-Derivat in schönen, langen, gelben, oft blau reflectirenden Nadeln aus, die für sich gesammelt werden. Darauf folgt ein Gemisch der beiden Dinitrokörper, welches wieder der Trennung mit Anilin unterzogen werden kann. Zinnchlorür und Salzsäure bewirken in alkoholischer Lösung schnell und glatt die Reduction der beiden Dinitrokörper. Das so erzeugte, durch Alkali gefällte Di-o-diamidodiphenylamin ergab ein relativ schwer lösliches *Chlorhydrat*,

[1]) JB. f. 1879, 444.

$C_{13}H_{13}N_3 . 2HCl$, in glasglänzenden, dunkel gefärbten Prismen. Zur Reindarstellung der Base wurde nach Witt und Nietzki's Vorgange die Acetylverbindung bereitet und diese bei 140° mit Salzsäure wieder verseift. Das resultirende reine Chlorhydrat zeigte ebenfalls die obige Zusammensetzung.

E. v. Bandrowski[1]) hat *Diphenylamin* in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium oxydirt. 10 g der Base wurden mit 1 Liter 10 procentiger Natronlauge im Wasserbade erwärmt und allmählich in Portionen von je 25 ccm mit 4 procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Das gelbrothe Filtrat enthielt nur Kohlen- und Oxalsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Waschen und Trocknen mit kochendem Weingeist erschöpft, die Lösung eingeengt, bei Winterkälte abgekühlt, um harzige Massen zu entfernen, viel Wasser zugesetzt und gelinde erwärmt. Es schied sich nach einiger Zeit ein braungelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das mit Alkohol erschöpfte Gemisch der Manganoxyde gab an Aether ein amorphes, braunes *Harz* ab. Man kann auch die Manganoxyde zuerst mit Aether ausziehen und aus dem Verdunstungsrückstande des letzteren mit kochendem Alkohol den krystallisirenden Körper extrahiren, wobei wiederum ein amorphes, braunes Harz ungelöst bleibt. Aus letzterem war nichts Krystallisirtes zu erhalten. Das Harz löste sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, fast nicht in Weingeist und Wasser. Es wurde einstweilen nicht weiter berücksichtigt. Das andere, krystallisirte Product bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist braungelbe, spiefsige, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 176 bis 180° und von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$. Es löste sich mit dunkelrother Farbe leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in kaltem Weingeist, nicht in Wasser. In concentrirten Lösungen giebt die Substanz mit Mineralsäuren eine intensiv fuchsin- bis violettrothe Färbung, die bald in Grünlichgelb umschlägt. Ueberschüssige Salpetersäure färbt den festen Körper schön fuchsin-

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 375.

roth. Die Lösung wird rasch blasser und dann gelb, indem Chinon entsteht. Letzteres geht aus der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ auch durch kurzes Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure hervor. Durch Reduction einer alkalischen, alkoholischen Lösung des Körpers mit Zinkstaub im Wasserbade bis zur völligen Entfärbung entsteht eine *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2$ (s. unten). Letztere scheidet sich beim Filtriren der Lösung in ausgekochtes Wasser als gelblicher bis röthlicher Niederschlag aus, der nach wiederholtem Krystallisiren aus Weingeist oder Ligroïn silberglänzende, farblose, bei 127 bis 129° schmelzende Blätter bildet, die in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung destilliren. Der Körper löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol, Eisessig, Aether und Chloroform, schwerer in selbst warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn und so gut wie nicht in verdünnten Säuren. Er zeigt die von Calm [1]) für das (bei 152° schmelzende) *Diphenyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, angegebenen Farbenreactionen. Die beiden Substanzen zeigen aber in anderer Hinsicht manche Verschiedenheiten. Das aus dem Oxydationsproducte des Diphenylamins erhaltene Product $C_{18}H_{16}N_2$ färbt sich in festem Zustande oder in Lösung an der Luft allmählich gelb. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salz-, Schwefelsäure u. s. w. nach einiger Zeit intensiv blau. Aus einer kalt gesättigten Lösung des Körpers in Eisessig scheidet sich nach Zusatz von 2 Mol. salpetrigsaurem Natrium in sehr concentrirter Lösung beim Stehen das *Dinitrosoderivat*, $C_{18}H_{14}(NO)_2NO_2$, in schön fahlgelben, glänzenden Blättchen aus, welche alle Eigenschaften des *Dinitroso-diphenyl-p-phenylendiamins* [2]) von Calm zeigten. Obiges Dinitrosoderivat ergab durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Wärme wieder die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$. Nach v. Bandrowski läfst sich die Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$ als ein *Diphenyl-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_6H_5)_2$, und ihre Muttersubstanz $C_{18}N_{14}N_2$ als ein *Diphenylazophenylen*, $C_6H_4{=}[-N(C_6H_5){-}N(C_6H_5)-]$, auffassen. Dem entsprechend läfst sich der letztere Körper auch

[1]) JB. f. 1883, 921; vgl. auch die dort citirte Originalabhandlung. — [2]) JB. f. 1883, 921.

durch Oxydation eines Gemisches von je 1 Mol. *Anilin* und *Diphenylamin* mit übermangansaurem Kalium erhalten, und zwar in besserer Ausbeute als aus Diphenylamin allein.

A. Bernthsen[1]) fand eine neue Synthese des *Thiodiphenylamins*, $C_6H_4=[-NH-,-S-]C_6H_4$ [2]), welche darin besteht, gleiche Theile *o-Amidophenylmercaptan* und *Brenzkatechin* in geschlossenem Rohre etwa 30 Stunden auf 220 bis 240° zu erhitzen. Dabei entsteht viel Schwefelwasserstoff. Das Reactionsproduct liefert durch Auskochen mit Alkali und mit Säuren, sowie wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Petroleumäther und schliesſliches Sublimiren das Thiodiphenylamin vom Schmelzpunkt 180°. Die Bildung des letzteren erfolgt im Sinne der Gleichung $C_6H_4(NH_2, SH) + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4=[-NH-, -S-]=C_6H_4 + 2H_2O$. Diese Reaction spricht dafür, daſs das Thiodiphenylamin ein Di-o-derivat sei.

C. Heydrich[3]) stellte einige weitere[4]) Derivate des *Triphenylamins*, $N(C_6H_5)_3$, dar. Wird die Base mit Chlorkohlenoxyd in geschlossenem Rohre vier Stunden hindurch auf 180 bis 200° erhitzt, so entsteht *salzsaures Hexaphenylrosanilin* (*salzsaures Hexaphenyltriamidotriphenylcarbinol*), $C[C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3Cl$. Dieses ist ein blauer, nicht in Wasser, leicht in Aceton und heiſsem Alkohol löslicher *Farbstoff*, der nicht krystallisirt zu erhalten war. Er wurde mit Aether ausgekocht, dann in Aceton gelöst und wurde das Filtrat verdampft. Die resultirende spröde, tief blaue Masse zeigte rothen Metallglanz. Reagiren Chlorkohlenoxyd und Triphenylamin bei 220° auf einander, so entsteht ein in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches, blaues Product mit kupferrothem Metallglanz. Die alkoholische Lösung des Salzes läſst auf Ammoniakzusatz das *Hexaphenylrosanilin* (*Hexaphenyltriamidotriphenylcarbinol*), $(OH)C[C_6H_4N(C_6H_5)_2]_3$, in weiſsen, harzigen Flocken ausfallen, welche durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt wurden. Die Base wird von concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter, in Gegenwart von

---

[1]) Ber. 1886, 3255. — [2]) Derselbe, JB. f. 1883, 1819. — [3]) Ber. 1886, 758. — [4]) JB. f. 1885, 923.

Alkohol mit rein blauer Farbe gelöst. Wasser scheidet das entstandene *Sulfat* in blauen Flocken ab. Mit Jodoform lieferte das Triphenylamin in Benzollösung bei vierstündigem Erhitzen in geschlossenem Rohre auf 160° einen, dem salzsauren Hexaphenylrosanilin ähnlichen blauen *Farbstoff*, dessen Untersuchung indessen unterblieb. — Derselbe stellte ferner noch einige weitere [1]) Derivate des *Triamidotriphenylamins*, $N(C_6H_4NH_2)_3$, dar. Das *Pikrat*, $N(C_6H_4NH_2)_3 . 3C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Auflösung der Base in Alkohol in kleinen, verfilzten, grünlichgelben Nadeln aus, welche sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Das *Chloroplatinat*, $2[N(C_6H_4NH_2 . HCl)_3] . 3PtCl_4$, resultirt aus concentrirter Lösung in kleinen, in viel Wasser und Alkohol mit grünlicher Farbe löslichen Nadeln. Wird das Chlorhydrat mit überschüssigem Methylalkohol sechs Stunden hindurch auf 180 bis 200° erhitzt und dann der Methylalkohol verjagt, so hinterbleibt *Hexamethyltriamidotriphenylaminchlormethylat*, $N[C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl]_3$, als braune Masse. Das daraus erhaltene *Chloroplatinat*, $2N[C_6H_4N(CH_3)_2 . CH_3Cl]_3 . 3PtCl_4$, ist ein grünliches Pulver. Das Triamidotriphenylamin verändert sich, aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali ausgefällt, an der Luft nicht. Mit frisch gefälltem Manganhyperoxyd erzeugt es in salzsaurer Lösung in der Kälte sofort eine schön blaugrüne Färbung, die beim Erhitzen zerstört wird. Kaliumdichromat ruft eine intensiv blaue bis blaugrüne Färbung hervor. Beim Kochen scheidet sich sodann ein schmutziger Niederschlag ab und es resultirt eine schwach röthliche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung, die allmählich in Violett übergeht. Mit Eisessig und Chloranil erhitzt, liefert das Triamidotriphenylamin eine blaugrüne Färbung. Wendet man dagegen zu letzterer Reaction das salzsaure Triamidotriphenylamin an, so entsteht eine fuchsinrothe Lösung. Der erzeugte *Farbstoff* giebt im Allgemeinen die Reactionen des *Safranins*, namentlich diejenige mit concentrirter Schwefelsäure. Alkalien entfärben die wässerige Lösung auch

---

[1]) JB. f. 1885, 924.

dieses Farbstoffes nicht. Letzterer ist bläulicher als das Safranin und fluorescirt nicht wie letzteres.

O. Fischer[1]) machte eine Notiz über die Reduction des *Hydrobenzamids.* Wird *Benzylidenanilin* mit Natriumamalgam in absolut-alkoholischer Lösung reducirt, so resultirt *Benzylanilin.* Hydrobenzamid liefert hingegen mit dieser Methode je nach der Art des Operirens verschiedene Producte. Wird in alkoholischer Lösung mit 3 procentigem Natriumamalgam oder bei nicht zu hoher Temperatur und in mäſsig concentrirter Lösung mit Natrium reducirt, so entsteht eine secundäre Base. Diese bildet schöne weiſse Krystalle und scheint *Benzylidendibenzylimid*, $C_6H_5CH(NHCH_2C_6H_5)_2$, zu sein. Bei der energischen Reduction dieser Verbindung mit Natrium oder bei der Reduction des Hydrobenzamids unter Erwärmung und Anwendung des drei- bis vierfachen der berechneten Menge Natrium bilden sich Toluol und *Benzylamin*, $C_6H_5CH_2NH_2$. Letzteres läſst sich in dieser Weise ziemlich bequem und in sehr guter Ausbeute darstellen. Zur Isolirung desselben verdünnt man mit Wasser, säuert schwach mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, macht durch Natronlauge alkalisch, zieht mit Aether aus und reinigt dessen Verdunstungsrückstand in gewohnter Weise durch fractionirte Destillation.

Ch. Ris[2]) studirte die Reactionsverhältnisse des *β-Dinaphtylamins*, welches bei der technischen Darstellung des *β-Naphtylamins* als Nebenproduct auftritt. Als β-Dinaphtylamin mit 4 Thln. concentrirter Salzsäure acht Stunden lang auf 150° erhitzt wurde, fand keine Einwirkung statt. Nach gleich langem Erhitzen auf 195 bis 205° enthielt das erkaltete Reactionsproduct eine dunkle Krystallmasse neben einer gelblichen, mit vielen weiſsen Blättchen durchsetzten Flüssigkeit. Die Krystallisation gab an heiſses Wasser *β-Mononaphtylamin* ab; dem Rückstand entzog kochende, verdünnte Natronlauge *β-Naphtol* unter Hinterlassung von unverändertem β-Dinaphtylamin. Die Reaction war also nach der Gleichung $(C_{10}H_7)_2NH + H_2O = C_{10}H_7OH + C_{10}H_7NH_2$ verlaufen. Bei 240° lieferten 4 g β-Dinaphtylamin durch sechs-

[1]) Ber. 1886, 748. — [2]) Ber. 1886, 2016.

ständiges Erhitzen mit 12 resp. 6 g concentrirter Salzsäure, neben nahezu je 2 g β-Naphtol, beziehungsweise 1,75 und 1,97 g β-Naphtylamin. Unter im Uebrigen gleichen Verhältnissen erzeugten 4 g β-Dinaphtylamin mit 7 g 12 procentiger Salzsäure 1,95 bis 1,96 g β-Naphtylamin neben 1,97 und 1,95 g β-Naphtol. Auch bei achtstündigem Erhitzen des β-Dinaphtylamins mit 2 Thln. Chlorzinkammoniak und 2 Thln. Chlorammonium auf 370° entstand β-Naphtylamin. 14 resp. 7 g der secundären Base gaben 5 resp. 2,52 g primäres Amin oder 35,7 resp. 36 Proc. vom Gewichte des β-Dinaphtylamins. Die Reactionsgleichung ist $(C_{10}H_7)_2NH + NH_3 = 2C_{10}H_7NH_2$. Chlorammonium (3 Thle.) allein reagirt auf β-Dinaphtylamin (1 Thl.) bei 300° nicht, bei achtstündigem Erhitzen auf 370° schwach, aber unter Bildung von etwas β-Naphtylamin.

Derselbe [1]) erhielt *Thio-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6{=}[-NH-,-S-]{=}C_{10}H_6$, durch allmähliches Erhitzen von β-Dinaphtylamin (10 Thln.) mit Schwefel (2,4 Thln.) auf 250° und (etwa 10 stündige) Erhaltung dieser Temperatur, bis keine Reaction mehr stattfand. Die Schmelze wurde in viel warmem Benzol gelöst, die Lösung zur Entfernung von etwas unverändertem Schwefel anhaltend mit Kupferpulver gekocht und die aus dem Filtrate beim Erkalten sich in Nadeln abscheidende Masse nochmals aus Benzol umkrystallisirt. Der Körper erscheint aus warmem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Cumol in schwach gelbgrünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Derselbe löst sich leicht in kochendem Benzol und namentlich Cumol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig. Dieses Thio-β-dinaphtylamin bräunt sich gegen 232° schwach und schmilzt bei 236°. In starker Hitze entwickelt es Schwefelwasserstoff und verkohlt total. Verdünnte Säuren nehmen es nicht auf. Die violette Auflösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur von Salpetersäure tiefblau und bleibt auch bei Wasserbadhitze so. Durch Eingiefsen der blauen Flüssigkeit in Wasser resultirt ein schmutzigrothes Gemisch, das nach einiger Zeit röthlichgraue Flocken absetzt und später farblos wird. Mischt man Thio-β-dinaphtylamin mit

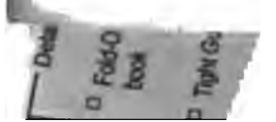
[1]) Ber. 1886, 2240.

Pikrinsäure (2 Mol.) in heifser Benzollösung, so scheidet sich beim Erkalten das *Pikrat*, $C_{20}H_{13}NS . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, in dunkelen, fast schwarzen, glänzenden Blättchen ab. Das Pikrat beginnt bei etwa 256° zu schmelzen und zersetzt sich danach fast sofort. Alkohol, Aether, Benzol und Cumol lösen es auch in der Wärme fast nicht. — Durch Erhitzen eines innigen Gemenges des Thio-β-dinaphtylamins (1 Thl.) mit direct vorher im Leuchtgasstrome schwach ausgeglühtem Kupferpulver (2 Thln.), unter Ueberleiten von Kohlensäure, zunächst auf niedrigere, dann auf hohe Temperatur resultirte *β-Dinaphtylcarbazol* oder *β-Dinaphtylimid*, $(C_{10}H_6)_2NH$, als gelbrothes, öliges, in der Kälte erstarrendes Destillat (Ausbeute etwa 50 Proc. vom Gewichte des Thiokörpers). Zur Reinigung wurde die glasartig erstarrte Masse aus heifsem Benzol, worin sie sich leicht löste, umkrystallisirt. Die so gewonnenen schwach gelblichen Nadeln oder Prismen schmolzen bei 170°, lösten sich schwer in Weingeist, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Aether, sehr leicht in warmem Benzol und so gut wie nicht in Petroleumäther. Sämmtliche Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren intensiv blauviolett. Verdünnte Säuren lösen das Dinaphtylcarbazol nicht; concentrirte Schwefelsäure nimmt es nahezu ohne Färbung auf; Spuren von Salpetersäure erzeugen alsdann eine Braunfärbung. Das *Pikrat*, $[-C_{10}H_6-C_{10}H_6-]=NH.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, des β-Dinaphtylcarbazols scheidet sich aus einer Mischung der heifsen Benzollösungen äquimolekularer Mengen der Constituenten in büschelförmig vereinigten, derben, fast schwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt 221° aus. Alkohol, Aether und Benzol nehmen es fast nicht auf. Durch Wasser wird das Pikrat leicht zersetzt. Erhitzt man das β-Dinaphtylcarbazol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat längere Zeit am Rückflufskühler, so entsteht *Acetyl-β-dinaphtylcarbazol*, $(C_{10}H_6)_2NC_2H_3O$, welches durch Eintragen der Flüssigkeit in überschüssige Sodalösung und Umkrystallisiren der grünlichen, festen Fällung aus heifsem Benzol, unter Thierkohlezusatz, in büschelig gruppirten, schwach gelblichen Nadeln gewonnen wird. Der Körper schmilzt bei 143°. Er löst sich ziemlich schwer in Aether und Alkohol, leicht in

warmem Benzol. — Um *Oxy-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6=[-NH-, -O-]=C_{10}H_6$, darzustellen, wird Thio-β-dinaphtylamin mit überschüssigem, oberflächlich oxydirtem Kupfer zwei bis drei Stunden im geschlossenen Gefäſse auf 250 bis 280° erhitzt und die Reactionsmasse mit viel Benzol ausgekocht. Das dunkelgrüne Filtrat scheidet beim Erkalten den Körper in feinen, gelben Wärzchen ab, die in reinem Zustande bei 301° schmelzen. Die Mutterlauge enthält etwas Dinaphtylcarbazol, ferner harzige Substanzen, welche nicht untersucht wurden. Das Oxy-β-dinaphtylamin destillirt in hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. Es löst sich schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Benzol, reichlich in kochendem Cumol. Die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefbraun. Eine Pikrinsäureverbindung war nicht zu erhalten. Behufs der Darstellung von *Acetyl-oxy-β-dinaphtylamin*, $C_{10}H_6=[-N(C_2H_3O)-, -O-]=C_{10}H_6$, erhitzt man zweckmäſsig den Oxykörper mit Acetylchlorid in Cumollösung, bis keine Salzsäure mehr entweicht, verjagt sodann das Cumol durch Wasserdampf, zieht den festen gelben Rückstand in der Hitze mit Natriumcarbonatlösung aus und krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther um. Die sich ergebenden gelblichen, kugeligen, strahligen Bildungen schmelzen bei 235°. Der Körper löst sich kaum in Petroleumäther und Alkohol, mäſsig leicht in Aether, ziemlich leicht in kaltem, leicht in warmem Benzol.

P. Julius[1]) erhielt ein neues[2]) *Diamidodinaphtyl*, $(-C_{10}H_6NH_2)_2$. *αα-Dinaphtyl* wurde aus β-Dinaphtol[3]) durch Destillation mit Zinkstaub (10 bis 15 Thln.) in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. der theoretischen gewonnen. Das übergehende αα-Dinaphtyl zeigte den von Lossen[4]) angegebenen Schmelzpunkt 154°. Aus einer Lösung des Körpers (10 g) in Eisessig (150 ccm) scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure (20 g vom spec. Gewicht 1,30) bei einigem Stehen ein *Mononitrodinaphtyl*, $C_{10}H_6(NO_2)-C_{10}H_7$, in gelben Blättchen aus. Dieses erscheint aus Benzol in orange-

[1]) Ber. 1886, 2549. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1074. — [3]) JB. f. 1873, 441; f. 1874, 490. — [4]) JB. f. 1867, 712.



gelben, glänzenden, bei 188° schmelzenden, leicht in heifsem Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure giebt es eine dunkelblaue Lösung, welche beim Eingiefsen in Wasser rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken abscheidet. Trägt man das Mononitroderivat in eine auf 50 bis 60° erwärmte Mischung von 1 Thl. concentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Eisessig ein, oder erwärmt man eine mit 80 g concentrirter Salpetersäure versetzte Lösung von 10 g *αα*-Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig auf 160°, so erstarrt das Ganze zu einem Brei aus feinen, hellgelben Nädelchen von *Dinitrodinaphtyl*, $[-C_{10}H_6NO_2]_2$. Dieses schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 280° und löst sich selbst in kochendem Benzol, Xylol und Eisessig nur sehr schwer, in allen übrigen Lösungsmitteln leicht auf. — Durch Vertheilen des Körpers (10 g) in Eisessig (200 ccm), Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure zu der kochenden Flüssigkeit und allmähliches Eintragen von Zinkstaub (50 g) wurde das neue *Diamidodinaphtyl* gebildet, dessen *Chlorhydrat*, $(-C_{10}H_6NH_2 . HCl)_2$, sich durch concentrirte Salzsäure ausfällen und aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren liefs. Die erhaltenen farblosen Nädelchen waren leicht in Wasser, schwer in starker Salzsäure löslich. Beim Liegen an der Luft wurden sie rasch grün. Die freie Base liefs sich seither nicht isoliren. Dagegen schied sich, nach Kochen des salzsauren Salzes mit Acetanhydrid und geschmolzenem essigsaurem Natrium, beim Eingiefsen in Wasser das *Diacetylderivat*, $(-C_{10}H_6NHC_2H_3O)_2$, in fast farblosen Nädelchen aus, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich waren und oberhalb 300° schmolzen. Aus einer Lösung des Chlorhydrats fallen auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraune, bronceglänzende Nädelchen einer Verbindung $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ aus, die schwer in kaltem und unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich ist. Es scheint *salzsaures Diimidodinaphtyl*, $(-C_{10}H_6NH . HCl)_2$, vorgelegen zu haben. Der Körper geht bei der Reduction durch Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w. wieder in das salzsaure Diamidodinaphtyl über. Aus einer Lösung des letzteren fällen wenig verdünnte Schwefelsäure und Kaliumdi-

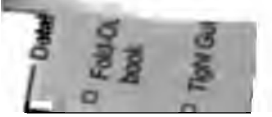
chromat einen braunen Niederschlag des *Chromats*. Dieses liefert schon durch Kochen mit Wasser Phtalsäure. Ein *Diazoderivat* war seither nicht zu erhalten, sondern es entstand in salzsaurer Lösung mit salpetrigsaurem Natrium das Diimidodinaphtyl.

C. L. Jackson und J. F. Wing[1]) liefsen Natrium auf *Tribenzylamin* einwirken. Als die Base mit etwas mehr als $^1/_2$ Thl. Natrium erhitzt wurde, färbte sich letzteres von 150 bis 160° ab intensiv purpurroth, welche Färbung bei 190 bis 200° ihr Maximum erreichte. Nachdem die Masse zwei bis drei Stunden auf letzterer Temperatur gehalten worden war, resultirten als Producte ein aus Benzol und Toluol bestehendes Destillat (48 bis 56 Proc. von Tribenzylamin) und ein schwarzer, geschmolzener Rückstand. Lezterer enthielt unverändertes Tribenzylamin und Natrium neben Cyannatrium, *Lophin* und einer blauen *Base*, die ein gelbes und anscheinend auch ein röthliches *Chlorid* bildet. Aufserdem wurde eine braune Substanz angetroffen, welche aus der gefärbten Base durch Reduction hervorgegangen zu sein scheint. Das Lophin konnte hier nicht nur durch den Einflufs der Wärme aus Tribenzylamin gebildet worden sein, da letzteres selbst bei 230° völlig unverändert bleibt. — *Dimethylbenzylamin* liefert unter obigen Bedingungen eine gefärbte Substanz, *Dimethylanilin* dagegen nicht.

A. Marquardt[2]) stellte einige Derivate des *Tribenzylamins*, $(C_7H_7)_3N$, dar, und zwar speciell die Additionsproducte des letzteren mit Jodalkylen und die daraus hervorgehenden Ammoniumbasen. Läfst man Tribenzylamin mit Jodmethyl längere Zeit in Berührung oder erhitzt man die beiden Körper auf dem Wasserbade im geschlossenen Rohre zusammen, so resultirt *Tribenzylmethylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_3N.CH_3J$, in Krystallen, welche, nach dem Waschen mit Aether aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt, weifse, bei 184° schmelzende Nadeln zeigen. Diese lösen sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, aus welchem letzteren sich Blättchen ausscheiden. Die heifse wässerige Lösung des Jodmethylats giebt mit feuchtem

---

[1]) Ber. 1886, 900. — [2]) Ber. 1886, 1027.



Silberoxyd leicht *Tribenzylmethylammoniumhydrat*, $(C_7H_7)_3N.CH_3OH$, welches nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade als strahlig-krystallinische, stark alkalisch reagirende Masse hinterbleibt. Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfliefslich. Aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung fällt Platinchlorid das *Doppelsalz*, $[(C_7H_7)_3N.CH_3Cl]_2.PtCl_4$, als orangefarbigen Niederschlag, der bei 197° schmilzt, sich nicht in kaltem Wasser und Alkohol, nur etwas in heifsem Wasser löst. Wird die Ammoniumbase erhitzt, so zerfällt sie in Tribenzylamin und Methylalkohol. Bei längerem Erhitzen des Tribenzylamins mit Jodmethylüberschufs im zugeschmolzenen Rohre auf 150° werden die Benzylreste sämmtlich durch Methyl ersetzt, indem nach der Gleichung $(C_7H_7)_3N + 4CH_3J = 3C_7H_7J + (CH_3)_4NJ$ sich Benzyljodid und Tetramethylammoniumjodid bilden. — *Tribenzyläthylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_3N.C_2H_5J$ [1]), wurde analog dem Methylderivate dargestellt. Es bildet farblose, rhombische, bei 190° schmelzende Krystalle, die Alkohol und heifses Wasser ziemlich leicht lösen. Wird Tribenzylamin mit überschüssigem Jodäthyl auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht Benzyljodid und es werden, je nach der Reactionstemperatur, alle oder nur einige der Benzylreste durch Aethyl vertreten. *Tribenzylisopropylammoniumjodid*, $(C_7H_7)_3N.CH(CH_3)_2J$, wurde bei einer Temperatur von 120° im geschlossenen Rohre dargestellt. Das mit Aether gewaschene Rohproduct erschien aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Heifses Wasser nimmt es nur schwer auf, ebenso Alkohol. Beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Normalpropyljodid entsteht nicht das Additionsproduct, sondern je nach der Temperatur Benzyltripropylammoniumjodid oder Tetrapropylammoniumjodid oder auch beide neben einander. Die Trennung der zwei Körper von einander gelang nur schwierig. Tribenzylamin und Benzylchlorid liefern beim Erhitzen mit einander nicht das entsprechende Additionsproduct. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erfolgt keine Einwirkung und bei 150° erfolgt Verharzung unter Bildung von salzsaurem Tribenzyl-

---

[1]) JB. f. 1874, 757 (Vasca-Lanza).

amin und vorwiegend *salzsaurem Dibenzylamin.* Das letztere wird, durch die aus dem Benzylchlorid hervorgehende Salzsäure, aus dem Tribenzylamin nach der folgenden Gleichung [1]) gebildet: $(C_7H_7)_3N + 2HCl = (C_7H_7)_2NH.HCl + C_6H_5CH_3$. — Trägt man Tribenzylamin (1 Thl.) in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure (2 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (5 Thln.) unter Abkühlen ein und giefst die klare Lösung in viel Eiswasser, so fällt ein gelber, aus zwei Nitroverbindungen bestehender Niederschlag aus. Diese letzteren lassen sich durch Alkohol von einander trennen. Die eine ist in solchem beim Kochen löslich und scheidet sich, verunreinigt durch eine kleine Menge der zweiten Verbindung, in der Kälte als zähe, harzige Masse wieder aus, deren Reinigung nicht gelang. Die in Alkohol nicht lösliche zweite Nitroverbindung krystallisirt aus heifsem Eisessig in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 159° und von der Zusammensetzung $(C_7H_6NO_2)_3N$. Der Körper löst sich nicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Er ist vielleicht mit dem von Strakosch [2]) beschriebenen *Trinitrotribenzylamin* identisch.

Nach H. Wichelhaus [3]) ist die völlige Trennung der verschiedenen im gewöhnlichen *Methylviolett* (aus reinem Dimethylanilin) enthaltenen Basen [4]) von einander durch Petroleumäther mühsam. Nach dieser Trennungsmethode würden die beiden früher [3]) erwähnten Basen nahezu in gleicher Menge vorliegen, jedoch unter schwachem Ueberwiegen der nicht krystallisirenden, in Petroleumäther unlöslichen. — Diese letztere, also der Hauptbestandtheil der *Methylviolettbasen*, ergiebt mit Salzsäure eine rothviolette Lösung, die intensiv violett, mit röthlichbrauner Nüance färbt. Die *Salze* der Base sind messing- bis kupferfarbige, glänzende, nicht krystallisirbare Massen. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht eine weifse, amorphe, sehr leicht verharzende, bei Luftzutritt sich rasch violett fär-

---

[1]) Dieselbe ist hier wie im Original unrichtig (*F.*). — [2]) JB. f. 1873, 711 (dort tertiäres Nitrobenzylamin genannt). — [3]) Ber. 1886, 107. — [4]) JB. f. 1883, 1802.

bende *Leukobase*. Kocht man das Chlorid der Farbbase mit überschüssiger Salzsäure unter Ersatz der verdampfenden Säure etwa 200 Stunden am Rückflufskühler, so erfolgt eine glatte Zersetzung. Man stumpft zur Isolirung der entstandenen Producte die Hauptmenge der Säure ab und verdünnt stark mit Wasser, wodurch eine krystallinische, basische Fällung entsteht, während im Filtrate Dimethylanilin enthalten ist. Der Niederschlag bildet nach dem Krystallisiren aus Alkohol kleine, weifse, warzenförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O$. Diese *Base* erzeugt mit Platinchlorid ein krystallinisches *Chloroplatinat* und ergiebt bei der Reduction ein *Hydrol*. Wichelhaus schreibt der Base die Constitution $CO=[-C_6H_4N(CH_3)_2, -C_6H_4N(CH_3)H]$ eines *Trimethyldiamidobenzophenons* zu. Aus diesem resp. aus seinem Hydrol und Dimethylanilin würde sich aber nach einem Patente [1]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik als Farbbase Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol ableiten, nach: $C_{16}H_{18}N_2O + C_8H_{11}N = C_{24}H_{29}N_3O$. Die nicht krystallisirende Base aus Methylviolett wäre demnach *Pentamethyltriamidotriphenylcarbinol*. — Der nochmals sorgfältig gereinigte, krystallisirende, zweite [2]) basische Bestandtheil des Methylvioletts stellte mefsbare, monosymmetrische Krystalle und weniger gut bestimmte Prismen vor, über welche bereits [3]) berichtet wurde und die bei 196 bis 197° schmelzen. Die zuerst erwähnten, grofsen Krystalle lösen sich ungefähr gleich leicht in Aether, Aceton und Petroleumäther, schwerer in Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Aus Benzol umkrystallisirt, geben sie lange, büschelig gruppirte Nadeln, die in Folge des Verlustes von Krystallbenzol rasch verwittern. Der Körper schmilzt bei 195° und hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{31}N_3O$. Die *Salze* der Base krystallisiren sehr gut und färben blauviolett. Das trockene *Chlorid* und *Sulfat* sind messinggelb, das *Nitrat* cantharidengrün gefärbt. Bei der leicht erfolgenden Spaltung durch Salzsäure entstehen in kurzer Zeit Dimethylanilin und *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $C_{17}H_{20}N_2O$, vom

---

1) JB. f. 1884, 1866. — 2) JB. f. 1883, 1802. — 3) JB. f. 1885, 2221.

Schmelzpunkt 178° [1]). Hiernach ist die im gewöhnlichen Methylviolett enthaltene krystallisirbare Base, welche mit Dimethylanilin und Chloranil [2]) vorwiegend entsteht, und deren zweckmäfsigste Darstellungsweise auf der Anwendung von Chlorkohlenoxyd [vgl. die Patente [3]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik] beruht, *Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol.* Messungen an Krystallen der Chloride verschiedenen Ursprunges stimmten zu Hofmann's [4]) Mittheilungen über krystallisirtes Methylviolett. — Bei der Zersetzung von *Pararosanilin*, $C_{19}H_{19}N_3O$, und *Rosanilin*, $C_{20}H_{21}N_3O$, durch Salzsäure in der obigen Weise entstehen nicht zwei verschiedene Amidoketone, sondern in beiden Fällen bildet sich das gleiche (neue) *Diamidobenzophenon*, $CO(C_6H_4NH_2)_2$, im ersteren neben Anilin, im letzteren neben o-Toluidin. Dieses Amidoketon löst sich schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und erscheint aus Alkohol in schönen, farblosen, an der Luft rosa werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 237°. Zur Isolirung der Base destillirt man das Reactionsproduct mit Alkali und Wasserdampf, löst das rückständige basische Product in nur so viel verdünnter Schwefelsäure, dafs eine neutrale Flüssigkeit resultirt, dampft ein und läfst krystallisiren. Es scheidet sich alsdann das *Sulfat*, $C_{13}H_{12}N_2O . H_2SO_4$, des Amidoketons in grofsen, hellbraunen, platten Nadeln aus. Das *Chlorhydrat* krystallisirt im Exsiccator in grofsen, platten Tafeln.

B. Rathke [5]) bemerkt, dass Er die der Farbenfabrik, vorm. Fr. Bayer u. Co. patentirte [6]) Erzeugung von *Methylviolett* aus Dimethylanilin mit Hülfe von *Per-(Tetra-)chlormethylmercaptan* schon früher gekannt, aber nicht veröffentlicht habe, weil die Ausbeute und die Beschaffenheit des Productes nicht befriedigend waren. Auch bei Variirung der Versuchsbedingungen fielen die Resultate ungünstig aus. Als gemäfs obiger Patentvorschrift 1 Thl. Perchlormethylmercaptan (1 Mol.) mit 2 Thln. Dimethylanilin (ziemlich genau 3 Mol.) zusammengebracht wurden, erfolgte in der Kälte

---

[1]) JB. f. 1876, 494. — [2]) JB. f. 1879, 1169; f. 1880, 1381; f. 1881, 1334; f. 1883, 1802. — [3]) JB. f. 1883, 1798; f. 1884, 1858, 1864. — [4]) JB. f. 1885, 27. — [5]) Ber. 1886, 397. — [6]) JB. f. 1885, 2222.

nur eine sehr langsame und unvollständige Einwirkung, dagegen bei Wasserbadtemperatur eine äufserst heftige Reaction. Anscheinend fallen die Resultate günstiger aus, wenn in der Kälte Aluminiumchlorid zugesetzt wird. Es findet dabei eine Selbsterhitzung statt, welche durch allmählichen Zusatz des Chloraluminiums sich einigermafsen reguliren läfst. Die beim Erkalten erstarrende Masse zeigt keinen Mercaptangeruch mehr. Beim Auskochen mit Wasser hinterbleiben grüne, theerige Massen, die sich schwer entfernen lassen. Ihre Menge ist bei Weglassen des Aluminiumchlorids viel bedeutender. Diese theerigen Substanzen haben basischen Charakter, indem sie von starker Salzsäure fast vollständig aufgenommen werden. Freier Schwefel tritt bei jener Reaction nicht auf. Aus der von den Theermassen abfiltrirten, wässerigen Lösung ergaben sich in sehr geringer Menge schöne, goldglänzende Nadeln von Methylviolett, aus welchen sich die Leukobase (Hexamethylparaleukanilin [1]) vom Schmelzpunkt 172 bis 173° erhalten liefs. Die Mutterlauge von den Krystallen lieferte durch Aussalzen u. s. w. noch eine weitere Menge von Methylviolett. Von den Nebenproducten der Reaction wurden in dieser Mutterlauge und in jenen theerigen Massen bis jetzt *geschwefeltes Dimethylanilin* (*Tetramethylthioanilin* [2]) und Leukoviolett identificirt. Den Angaben Tursini's [2]) über das Tetramethylthioanilin fügt Rathke noch die folgenden hinzu. Die Base löst sich schwer in Ligroïn und kann durch letzteres aus ihrer Schwefelkohlenstofflösung gefällt werden. Verdünnte Essigsäure nimmt sie leicht auf. Essigsaures Natrium schlägt sie aus den Auflösungen ihrer Salze nieder. Mit Eisessig und Mangan- oder Bleihyperoxyd giebt die Base schon in der Kälte sofort eine tiefblaue Färbung. Die Base wurde nur aus den Mutterlaugen vom Methylviolett abgeschieden, indessen zeigten auch die theerigen Massen die erwähnte Farbenreaction. — Aus dem in der Methylviolettmutterlauge vorgefundenen *Leukoviolett* liefs sich weder Hexanoch Pentamethylleukanilin rein darstellen. Seine farblose Lösung in Eisessig lieferte mit Braunstein eine etwas röthlichere Fär-

---

[1]) JB. f. 1885, 928. — [2]) JB. f. 1884, 670.

bung, als solche dem Krystallviolett eigen ist. Rathke ist der Meinung, dafs dieser Procefs zur Darstellung des Methylvioletts keine befriedigenden Resultate ergeben könne. — Das *Tetramethylthioanilin* erzeugte mit salpetriger Säure keinen Farbstoff, sondern eine gelbe *Nitroso-* oder *Nitroverbindung.* — Zum Schlusse macht Derselbe noch die folgende Mittheilung. Als einmal das Perchlormethylmercaptan zunächst mit Chloraluminium allein versetzt wurde, wobei sich unter Selbsterhitzung eine salbenartige Masse bildete, und dann erst das Dimethylanilin hinzukam, ergab sich nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade, wobei kein Chlorkohlenstoff auftrat, sowie späterem Erwärmen mit Wasser *Tetrachlorkohlenstoff.* Letzterer mufste aus einer Aluminiumverbindung durch Wasser abgeschieden worden sein.

Die Abhandlung von A. Bernthsen über *Methylenblau*, welche schon im vorigen Jahresberichte [1]) besprochen wurde, ist auch in einem anderen Journale [2]) erschienen.

R. Möhlau [3]) fand eine neue [4]) Methode zur Darstellung des *Acridins*, welche in der Condensation von Anilin mit einem o-Diderivate des Benzols besteht. *Anilin* (1 Thl.) wurde mit Chlorzink (2,3 Thln.) und *Salicylaldehyd* (1,3 Thln.) 15 Stunden am Rückflufskühler auf 260° erhitzt. Die mit Natronlauge behandelte und mit Wasser gewaschene, sodann bei 100° getrocknete Schmelze gab durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Destillation des alkalisch gemachten Filtrates mit Wasserdampf neben etwas Anilin das *Acridin*, $C_6H_4\langle{}^{N}_{CH}\rangle C_6H_4$, welches sich aus dem Destillate in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 107° abschied. Die weitere Identificirung der Verbindung geschah durch Darstellung des *Platindoppelsalzes*, $(C_{13}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$, welches gelbe mikroskopische Nädelchen bildete, und des *Sulfits* [5]), sowie durch Untersuchung der physiologischen Wirkung der Base. Die Ausbeute an Acridin betrug

---

[1]) JB. f. 1885, 2223. — [2]) Monit. scientif. [3] 16, 593. — [3]) Ber. 1886, 2451. — [4]) JB. f. 1870, 777; f. 1883, 678; f. 1884, 676. — [5]) JB. f. 1883, 683.

nur 0,5 Proc. vom Gewichte der Ausgangsmaterialien. — Auch *p-Oxybenzaldehyd* und *Benzaldehyd* lieferten unter gleichen Umständen wie der Salicylaldehyd, Acridin.

J. Walter[1]) hat bei der Fabrikation des *Diphenylamins* das Auftreten von *Acridin* beobachtet. Das letztere sammelt sich beim Destilliren des Rohproductes in den zuletzt übergehenden Antheilen an. Zur Isolirung des Acridins wurde diese Fraction mit concentrirter Salzsäure erwärmt, viel kaltes Wasser hinzugefügt, ausfallende Schmiere abgezogen und die Lösung mit Natronlauge fractionirt gefällt. Die über Nacht fest gewordenen Abscheidungen behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Natriumdichromat, zersetzt das ausfallende chromsaure Acridin mit Ammoniak und nimmt die freie Base mit kochendem Wasser auf, aus welchem sie beim Erkalten auskrystallisirt. Walter glaubt, dafs in diesem Falle das Acridin aus o-Tolylphenylamin entstanden sei[2]), welches letztere einem geringen Gehalte des Anilins an o-Toluidin seine Bildung verdanke.

F. Jourdan's[3]) Arbeit über Synthesen von Derivaten des *Hydroacridins* und *Acridins* ist auch in ein anderes Journal[4]) übergegangen.

A. Bernthsen und A. Osann[5]) berichteten über die Krystallform einiger *Acridinderivate*. *Methylphenylacridiniumjodid*, $C_6H_5C \equiv [-C_6H_4\overset{|}{N}(CH_3, J) - C_6H_4-]$[6]), bildet grofse, schwarze, glasglänzende, monokline Prismen: $\acute{a} : \overset{\perp}{b} : \grave{c}$ ist $= 1{,}1872 : 1 : 0{,}79235$, $\beta = 76^0\,31'\,20''$. Von Flächen wurden beobachtet: ∞P, $-P\acute{\infty}$, $-P\overset{\perp}{\infty}$ und $\infty P\overset{\perp}{2}$. Die Fundamentalwinkel waren $\infty P : \infty P = 82^0\,03'\,30''$, ∞P (vorn) : $-P\acute{\infty} = 54^0\,26'$ und ∞P (hinten) : $-P\grave{\infty} = 70^0\,09'$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach dem Prisma ∞P. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Symmetrieebene. — *Methylphenylacri-*

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 134 (3). — [2]) Graebe, JB. f. 1884, 676. — [3]) JB. f. 1885, 929. — [4]) Monit. scient. [3] 16, 1249. — [5]) Ber. 1886, 425. — [6]) JB. f. 1883, 680.

diniumhydroxyd, $C_6H_5C\equiv[-C_6H_4\overset{|}{N}(CH_3, OH)-C_6H_4-]$ [1]), liefs nur annähernde krystallographische Messungen zu. Das System ist das trikline. Da nur wenige Flächen vorhanden waren, so war eine Berechnung des Axenverhältnisses unmöglich. — *Methylacridin*, $CH_3C\equiv[-C_6H_4-\overset{|}{N}-C_6H_4-]$ [2]), krystallisirt aus Alkohol quadratisch. $a : c = 1 : 0{,}23977$. Gewöhnlich sind die Formen $\infty P\infty$, ∞P und P vertreten. Die Doppelbrechung ist eine starke.

Die Abhandlung von Ad. Claus und C. Nicolaysen [3]) über *Phenylacridin* ist auch an anderer Stelle [4]) erschienen.

J. H. Reed [5]) erhielt bei der Einwirkung von *Methylal* und *Aceton* auf *β-Naphtylamin* in Gegenwart von Salzsäure neben sehr wenig *Methylnaphtochinolin* beträchtliche Mengen *β-Naphtoacridin*, $C_{10}H_6=[-N-,-CH-]=C_{10}H_6$. Letzteres erscheint aus Aceton in langen, strohgelben, bei 216° schmelzenden Nadeln. — *Anilin* gab mit Methylal ein weifses Product von den Eigenschaften des *Hydroacridins*.

E. Bornemann [6]) machte eine Notiz über die Skraup'sche *Chinolinsynthese*. La Coste [7]) konnte zwar aus *o*- und *p*-, nicht aber aus *m-Mononitroanilin* das entsprechende *Nitrochinolin* erhalten, indem im letzteren Falle beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure m-Phenanthrolin [8]), $C_{12}H_8N_2$, neben wenig Oxyphenanthrolin resultirte. o- und p-Nitranilin ergaben bei gleicher Behandlung keine Phenanthroline. Bornemann hat nun bei der Darstellung von *p-Mononitrochinolin* aus 50 g p-Nitranilin etwa 2,5 g des *p-Phenanthrolins* oder *Pseudophenanthrolins*, $C_{12}H_8N_2$, gewonnen, welches Skraup und Vortmann [9]) aus reinem p-Phenylendiamin durch Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt hatten. Zur Isolirung des Pseudophenanthrolins krystallisirte Bornemann das Reactionsproduct aus kochendem Wasser um, kochte es darauf mit Alkohol und Thierkohle, und fällte aus dem Filtrate das p-Nitrochinolin

---

[1]) JB. f. 1883, 681; f. 1884, 683; f. 1885, 940. — [2]) JB. f. 1883, 678. — [3]) JB. f. 1885, 934. — [4]) Monit. scientif. [3] 16, 1245. — [5]) J. pr. Chem. [2] 34, 160. — [6]) Ber. 1886, 2377. — [7]) JB. f. 1883, 1315. — [8]) JB. f. 1882, 525. — [9]) JB. f. 1883, 744.

durch Wasser. Die Mutterlauge lieferte später das *Hydrat* [1]) des Pseudophenanthrolins in gefärbten dicken Nadeln, die aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurden.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner [2]) besprachen die Constitution einiger *Chinolinderivate*. — Die Cinchoninsäure [3]) ist bekanntlich die p- oder γ-, die Chinaldinsäure [4]) die o- oder α- und die durch Erhitzen der Acridinsäure von Graebe und Caro [5]) hervorgehende *Chinolinmonocarbonsäure* [6]) die *m-* oder *β-Chinolinmonocarbonsäure*. Diese drei Säuren (Benzochinolincarbonsäuren) enthalten das Carboxyl an den Pyridinring gelagert. Von zwei der drei bekannten [7]) Chinolinmonocarbonsäuren (Chinolinbenzcarbonsäuren), welche das Carboxyl an den Benzolrest gelagert enthalten, kannte man bereits die Constitution genau. Es sind dies die α- oder o- und die γ- oder p-Chinolinbenzcarbonsäuren, welche mit Hülfe der Glycerinreaction aus o- resp. p-Amidobenzoësäure entstehen. Die Constitution der sogenannten *m-Chinolinbenzmonocarbonsäure* [8]) aus Glycerin und m-Amidobenzoësäure war noch unsicher. — Skraup und Brunner haben nun die bekannten *Toluchinoline* (*Methylchinoline*) oxydirt und aus *o-* [9]) und *p-Toluchinolin* [10]) ausschliefslich *o-* resp. *p-Chinolinbenzmonocarbonsäure* erhalten. — Verschiedenartige Resultate ergaben aber die Versuche mit dem sogenannten *m-Toluchinolin* [11]) aus *m-Amidotoluol*, welches jetzt mittelst o-Nitrophenol dargestellt wurde. Zur Reinigung ist das in üblicher Weise gereinigte Oel in alkoholischer Lösung in das saure Sulfat [11]) überzuführen. Aus diesem und aus der Mutterlauge entstanden zwei verschiedene Toluchinoline. Die Siedepunkte der letzteren waren fast die gleichen, nämlich beziehungsweise 250° und 250 bis 252°. Auch die *Chloroplatinate* schmolzen bei der nämlichen Temperatur (223 bis 224°) und hatten dieselbe Zusammensetzung, $(C_{10}H_9N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$. Dagegen schmolz das *Pikrat* der ersteren *Base* bei 237°, dasjenige der zweiten

---

[1]) JB. f. 1883, 744. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 139. — [3]) JB. f. 1883, 1213. — [4]) JB. f. 1883, 1325. — [5]) JB. f. 1880, 545. — [6]) JB. f. 1883, 1210 (β-Benzochinolincarbonsäure). — [7]) Skraup und Schlosser, JB. f. 1881, 912 f. — [8]) JB. f. 1881, 912 f. — [9]) JB. f. 1881, 910. — [10]) JB. f. 1881, 911. — [11]) JB. f. 1882, 1080.

aber bei niedrigerer Temperatur und nur allmählich. Das *Pikrat* der zweiten *Base* lieferte durch systematisches Umkrystallisiren aus Alkohol ein leichter lösliches Salz vom Schmelzpunkt 197 bis 198° und das obige, viel schwerer lösliche vom Schmelzpunkt 237°. Das aus dem sauren Sulfate erhaltene *Chromat* löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser und schmilzt bei 88 bis 90°. Das aus den höchst siedenden Theilen der Mutterlaugenbase dargestellte *Chromat* ist leicht löslich. Das dem bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Pikrate zu Grunde liegende *Toluchinolin* konnte nicht isolirt werden. Das früher von Skraup[1]) als m-Derivat beschriebene Toluchinolin aus m-Toluidin gab bei der Ueberführung in das Pikrat ebenfalls die obigen Resultate. — Durch Oxydation des obigen, aus dem sauren Sulfate wieder abgeschiedenen *Toluchinolins* resultirte eine neue *Chinolinbenzmonocarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_2$. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man jenes Toluchinolin (2 g) mit Chromsäure (3 g), Schwefelsäure (4 g) und Wasser (15 g) während etwa drei Stunden auf 150°, bis die Masse rein grün wird. Sodann wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, unzersetztes Toluchinolin durch Wasserdampf übergetrieben, der Verdampfungsrückstand des Filtrates in Wasser gelöst, das nunmehrige Filtrat mit essigsaurem Kupfer gefällt und der ziemlich rasch beim Stehen, fast sofort beim Erwärmen krystallinisch werdende Niederschlag in heifser, wässeriger Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Schwefelkupfer zieht man mit kochendem Wasser vollständig aus und läfst die Lösung krystallisiren. Die sofort und die aus der Mutterlauge ausgeschiedene Säure erwies sich als ein und derselbe Körper. Die zum Schlusse noch aus schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirte neue Chinolinbenzcarbonsäure war wasserfrei, schmolz bei 247° und bildete feine, sternförmig gruppirte Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem, namentlich schwach salzsäurehaltigem Wasser und giebt beim Erhitzen mit Kalk Chinolin. Eisenvitriol erzeugt in der wässerigen Lösung keine, Eisenchlorid eine sehr schwache, gelbe Färbung. Die Lösung

[1]) JB. f. 1882, 1080.

des Ammoniumsalzes giebt mit löslichen Kupfer-, Silber-, Blei-, Eisenoxydul-, Eisenoxyd-, Kobalt-, Nickel- und Quecksilberoxydsalzen Niederschläge. Das basische *Kupfersalz*, $C_{10}H_6NO_2CuOH.H_2O$, ist anfangs bläulichgrün und flockig; später wird es schön grün. Die Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze sind bräunlich resp. rehbraun gefärbt. Das *Kobaltsalz* bildet röthlichweifse, langsam in rosenrothe Krystallwarzen übergehende Flocken. Auch das grünlichweifse Flocken vorstellende *Nickelsalz* wird allmählich krystallinisch. Die übrigen der genannten *Salze* sind weifs. Aus einer Lösung der Säure in heifser, mäfsig concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_7NO_2.HCl.H_2O$, in gut ausgebildeten Prismen, die an beiden Enden in gleicher Richtung schief abgeschnitten erscheinen. Das Salz löst sich unverändert in wenig Wasser, sehr schwer in kalter, concentrirter Salzsäure. Es wird durch viel Wasser zerlegt. A. Březina untersuchte die Verbindung krystallographisch. Das System ist das trikline: $a : b : c = 0{,}4493 : 1 : 0{,}3774$. ξ ist $= 88^0\ 29{,}1'$, $\eta = 118^0\ 36{,}5'$, $\zeta = 92^0\ 45{,}9'$. Von Formen zeigten sich (010), (110), $(1\bar{1}0)$, (011) und $(0\bar{1}1)$. Die Fundamentalwinkel sind $(010):(110) = 66^0\ 28'$, $(110):(1\bar{1}0) = 43^0\ 03'$, $(010):(011) = 68^0\ 56'$ und $(011):(0\bar{1}1) = 42^0\ 32'$. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, scheidet sich aus kochender, wässeriger Flüssigkeit bei sehr langsamem Erkalten in ziemlich grofsen, dunkel orangerothen, dicken Prismen ab. Diese sind monoklin: $a : b : c$ ist $= 0{,}6923 : 1 : 0{,}6026$, $\eta = 103^0\ 12{,}3'$. Die beobachteten Formen sind (110), (101) und $(\bar{1}01)$, die Fundamentalwinkel $(110):(1\bar{1}0) = 67^0\ 58'$, $(110):(101) = 51^0\ 38'$ und $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}01) = 62^0\ 50'$. Die Constitution der Säure ist jedenfalls entsprechend derjenigen des seither mit m- bezeichneten Toluchinolins aus m-Toluidin [1]), aber verschieden von derjenigen der Chinolinbenzcarbonsäure [2]) aus m-Amidobenzoësäure. — Dieselben haben weiter die *Terephtalsäure* genau nach der Vorschrift von Burckhardt [3]) nitrirt und des Letzteren diesbezügliche Angaben bestätigt. Das *Silber-*

---

[1]) JB. f. 1882, 1080. — [2]) JB. f. 1881, 912. — [3]) JB. f. 1877, 768.

salz, $C_8 H_5 N O_6 Ag$, der erhaltenen *Mononitroterephtalsäure*[1]) bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ein sandiges, gelbliches, wasserfreies, bei 120° beständiges Pulver. Es explodirt in höherer Temperatur schwach. Behufs Darstellung der *Amidoterephtalsäure*[2]) wurde die Nitrosäure mit Zinn (etwa 3 Atomen) und etwas überschüssiger Salzsäure im Wasserbade erwärmt. Die Reduction verläuft sehr leicht und ruhig. Sobald die pulverige Nitrosäure sich völlig in das blätterige Zinndoppelsalz der Amidosäure verwandelt hat, giefst man in viel Wasser, wodurch sich die freie Amidosäure sofort rein abscheidet. Das erhaltene schön gelbe Pulver löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. Die Lösungen, namentlich die alkoholische, fluoresciren schön blau. Die aus der Amidosäure erhaltene *Oxyterephtalsäure* zeigte alle von Burckhardt (a. a. O.) angegebenen Eigenschaften. — Zur Ueberführung der *Amidoterephtalsäure* in eine *Chinolinbenzdicarbonsäure* wurde jene (4 g) mit o-Nitrophenol (1,9 g), Glycerin (5,5 g) und Schwefelsäure (6,6 g) eine Stunde hindurch auf 160 bis 180° erhitzt. Zur Reingewinnung der Chinolindicarbonsäure wurde in viel Wasser gegossen, das Filtrat genau mit Chlorbaryum ausgefällt, stark concentrirt, das auskrystallisirende Chlorhydrat der neuen Säure in wässeriger Lösung mit Baryumhydrat neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und die freie Chinolinbenzdicarbonsäure, $C_{11} H_7 N O_4$, durch Essigsäure abgeschieden. Die Säure war nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Salzsäure fast rein weifs. Auch aus den verschiedenen Mutterlaugen entstand dieselbe Säure. Diese löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, aus welchem sie in 2 Mol. Wasser enthaltenden, langen, spröden, zu langen Büscheln vereinigten, bei 268 bis 270° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Am leichtesten wird sie von heifsem, mäfsig stark salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. Nach Ansicht Derselben hat Nölting[3]) die gleiche Säure aus *Amido-p-xylol* erhalten. Beim Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt entwickelt dieselbe Kohlensäure. Bei

---

[1]) JB. f. 1877, 768. — [2]) Siehe Burckhardt a. a. O. — [3]) Chemikerzeitung, 1886.

der Sublimation tritt Zersetzung ein. Das Sublimat schmilzt bei 310° noch nicht (siehe unten). Die Dicarbonsäure giebt mit Eisenvitriol und Eisenchlorid keine Reaction. Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit essigsaurem Kupfer einen bläulichgrünen Niederschlag, mit Eisenvitriol zunächst eine blutrothe Färbung, dann eine braunrothe Fällung, mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag, mit salpetersaurem Kobalt erst nach zwölf Stunden gelbrothe Krystallkörner, mit schwefelsaurem Nickel ebenso chromgrüne Krystallwarzen. Die Fällungen mit Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen waren weifs. Das basische *Kupfersalz*, $(C_{11}H_5NO_4Cu)_2 . Cu(OH)_2 . H_2O$, ist ein flockiger, bläulicher Niederschlag, der bei längerem Erwärmen etwas dichter wird und mikroskopische, unregelmäfsige Blättchen aufweist. Beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Salzsäure entsteht das in letzterer fast unlösliche krystallinische *Chlorhydrat*, $(C_{11}H_7NO_4 . HCl)_2 . 3H_2O$, welches sehr leicht durch Wasser zerlegt wird. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_7NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4$, erschien aus wässeriger Flüssigkeit als gelbrothes Krystallpulver, das durch Wasser oder Alkohol leicht zerlegt wird. Die beschriebene Säure ist ihrem Ursprunge nach als *(o-ana-)o-a-* oder *α-δ-Chinolinbenzdicarbonsäure* zu bezeichnen. In der Hitze (270 bis 280°) spaltete dieselbe Kohlensäure (1 Mol.) ab und lieferte ein Sublimat, welches neben viel *ana-(a-)* wenig *o-Chinolinbenzmonocarbonsäure* [1]) enthielt. Die in heifsem Wasser lösliche Säure erwies sich als die o-Chinolinbenzcarbonsäure (Schmelzpunkt 185°). Der unlösliche Theil des obigen Sublimates ergab die über 357° schmelzende *Chinolinbenzmonocarbonsäure* [2]) aus m-Amidobenzoësäure. Letztere Chinolinbenzcarbonsäure ist nach obiger Bildung aus *o-a*-Chinolinbenzdicarbonsäure als *δ-* oder *a-Chinolinbenzmonocarbonsäure* zu bezeichnen. Demnach ist die oben beschriebene neue *Chinolinbenzmonocarbonsäure* (Schmelzpunkt 247° [3]) aus dem, mit Hülfe von m-Toluidin durch die Glycerinreaction hergestellten *Toluchinolin*, ebenso wie letzteres selbst, ein *β-* oder m-Derivat. — Zum Schlusse der Ab-

---

[1]) JB. f. 1881, 913. — [2]) Daselbst; S. 912. — [3]) Siehe Skraup und Brunner, diesen JB.: Säuren der aromatischen Reihe; Tortelli, daselbst.

handlung stellten Dieselben die Reactionen der drei *Benzochinolin-* und der vier *Chinolinbenzmonocarbonsäuren* in einer Tabelle zusammen. Sie leiteten aus den Eigenschaften der sieben Säuren einige Schlüsse über den Einfluſs ihrer Constitution auf die Eigenschaften und das Verhalten derselben ab. Je mehr das Carboxyl sich im Benzolringe vom Stickstoff entfernt, desto höher liegt der Schmelzpunkt der Säure, desto leichter wird ihr Chlorhydrat durch Wasser zerlegt und desto weniger ist die Säure in Wasser löslich. Von den stabileren *Kupfersalzen* sind die meisten blau oder grün, nur diejenigen violett, bei deren Säuren — wie in der a-Chinolinbenzcarbonsäure und in der Cinchoninsäure — das Carboxyl am weitesten vom Stickstoff entfernt ist. — Skraup und Schlosser schlagen endlich noch vor, die drei im Pyridinringe substituirten Chinolincarbonsäuren einfach als (α-, β- resp. γ-) *Chinolincarbonsäuren* zu bezeichnen, nicht aber als *Benzochinolincarbonsäuren.* Die im Benzolkerne substituirten Chinolincarbonsäuren nennen Dieselben *o*-, *m*-, *p*- und *ana*- oder *a-Chinolinbenzcarbonsäuren.*

F. Just [1]) stellte in Fortsetzung Seiner [2]) Versuche über die Darstellung von Chinolinderivaten einige neue *Imidchloride* dar und berichtete über die Producte [2]) ihrer Umsetzung mit *Natriummalonsäureester.* Die neuen Imidchloride [allgemeine Imidchloridformel (R) Cl C=N R′] sind diejenigen der drei isomeren *Toluidine* und der beiden *Naphtylamine.* — *Benzoyl-p-toluidid-imidchlorid*, $C_6H_5(Cl)C{=}NC_6H_4(CH_3)_{[4]}$, wurde durch gelindes Erwärmen äquimolekularer Mengen Benzoyl-p-toluidin und Phosphorpentachlorid am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Man destillirt sodann das entstandene Phosphoroxychlorid im Vacuum und zuletzt durch Hindurchsaugen eines trockenen Luftstromes in der Wärme ab, löst den Rückstand in heiſsem, über Natrium getrocknetem Petroleumäther, schüttelt die Lösung mit Thierkohle und läſst sie in verschlossenem Gefäſse stehen. Es schied sich alsdann nach längerem Stehen das Imidchlorid in groſsen, durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten Krystallen ab.

---

[1]) Ber. 1886, 979. — [2]) JB. f. 1885, 952.

Die Substanz ist nach den Gleichungen $C_6H_5CO-NHC_6H_4(CH_3) + PCl_5 = C_6H_5CCl_2-NHC_6H_4(CH_3) + POCl_3$ und $C_6H_5CCl_2-NHC_6H_4(CH_3) = HCl + C_6H_5CCl=NC_6H_4(CH_3)$ entstanden. Das Phosphoroxychlorid ergab sich in fast theoretischer Ausbeute. Das Benzoyl-p-toluididimidchlorid schmolz bei 52°. Die Krystalle wurden bei längerem Liegen an der Luft undurchsichtig und gingen in Benzoyl-p-toluidin über. Diese Zersetzung erfolgt rascher beim Kochen des Imidchlorides mit Wasser oder Alkohol. Benzoyl-p-toluididimidchlorid reagirt lebhaft mit p-Toluidin unter Bildung von salzsaurem p-Toluidin und *Benzenylditolylaminimid*, $C_6H_5C\equiv[=NC_7H_7, -NHC_7H_7]$ [1]). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_6H_5CCl=NC_7H_7 + C_7H_7NH_2 = HCl + C_6H_5C\equiv[=NC_7H_7, -NHC_7H_7]$. Auch auf Phenylhydrazin wirkt jenes Imidchlorid leicht ein. Das dabei entstehende Product ist noch näher zu untersuchen. Dasselbe ist ein rothgefärbter Körper vom Charakter der *Amidine*. — Um *Benzoyl-o-toluididimidchlorid*, $C_6H_5CCl=NC_6H_4CH_{3[2]}$, zu erhalten, behandelt man Benzoyl-o-toluidin genau in der oben beim Benzoyl-p-toluidin angegebenen Weise mit Phosphorpentachlorid. Die neue Verbindung war nur schwer in Krystallen und nicht in ganz reinem Zustande zu erhalten. Indessen gab sie sich durch ihre Eigenschaften, sowie durch ihre Umsetzungen mit Wasser, Anilin und den Natriumverbindungen der Malonsäureester und Acetessigester entschieden als das Benzoyl-o-toluididimidchlorid zu erkennen. An feuchter Luft oder in Contact mit Wasser geht der Körper nach der Gleichung $C_6H_5CCl=NC_7H_7 + H_2O = C_6H_5CO-NHC_7H_7 + HCl$ in Benzoyl-o-toluidid über. Mit überschüssigem trockenem Anilin liefert das Imidchlorid unter starker Wärmeentbindung salzsaures Anilin und eine *Base*, welche aus salzsaurer Lösung durch Alkalien als weifser, voluminöser Niederschlag gefällt wird. — *Benzoyl-m-toluididimidchlorid*, $C_6H_5CCl=NC_6H_4CH_{3[3]}$, läfst sich aus Benzoyl-m-toluidin und Phosphorpentachlorid gewinnen. Es verhält sich völlig analog den entsprechenden o- und p-Verbindungen. Krystallisirt konnte es seither nicht erhalten werden.

---

[1]) JB. f. 1876, 711.

Das zu seiner Darstellung erforderliche *Benzoyl-m-toluidin*, $C_6H_5CO-NHC_7H_{7[m]}$, entsteht durch Reaction von Benzoylchlorid auf m-Toluidin und wird durch Digeriren mit Sodalösung, sowie Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 125°. — Die *Benzoylnaphtylaminimidchloride*, $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, sind von sehr grofser Beständigkeit und ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Sie werden aus den Monobenzoylderivaten des α- und β-Naphtylamins durch längeres Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade gebildet. Der Verlauf der Reaction ist der folgende: $C_6H_5CO-NHC_{10}H_7 + PCl_5 = C_6H_5CCl_2-NHC_6H_5 + POCl_3$ und dann $C_6H_5CCl_2-NHC_{10}H_7 = HCl + C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, ohne dafs es gelänge, den Procefs auf die erste Reaction zu beschränken. — Das *Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid* erscheint aus Petroleumäther in grofsen, farblosen, blätterigen Krystallen vom Schmelzpunkt 68°. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Petroleumäther. An feuchter Luft werden die Krystalle matt und undurchsichtig, indem sich die Substanz allmählich in Benzoyl-β-naphtylamin zurückverwandelt. — *Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid*, $C_6H_5CCl=NC_{10}H_7$, wird aus ganz reinem Benzoyl-α-naphtylamin genau in der für die β-Verbindung angegebenen Weise erhalten. Es krystallisirt ebenfalls schön, schmilzt bei 60° und ist viel leichter in kaltem Petroleumäther löslich als die Verbindung aus β-Naphtylamin. — Derselbe untersuchte die Einwirkung der Imidchloride auf Natriummalonsäureester, wobei die Reaction, wie beim Benzanilidimidchlorid[1]), stets in der Weise erfolgte, dafs das Natrium gegen den mit dem Chlor der Imidchloride verbundenen organischen Rest ausgetauscht wurde, wie dies die folgende Gleichung andeutet: $CH\equiv[-Na, =(COOC_2H_5)_2] + ClCR=NR' = NaCl + CH\equiv[-CR=NR', =(COOC_2H_5)_2]$. Zur Ausführung dieser Reaction erwärmt man am besten 1 Mol. Imidchlorid mit 2 Mol. Natriummalonsäureester, suspendirt in Aether oder Petroleumäther, etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflufskühler. Die Umsetzung erfolgt alsdann nach dem

---

[1]) JB. f. 1885, 952.

Schema: $2CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-Na] + RC(Cl)=NR' = NaCl + C\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-Na,-CR=NR'] + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$. Die dabei entstehenden Natriumverbindungen sind intensiv gelb gefärbt und lösen sich theilweise in dem Aether auf. Auf Zusatz von Salzsäure zur Masse ergeben sich fast farblose Lösungen der freien Ester. Nach dem angegebenen Verfahren wurden die folgenden Körper dargestellt. Der *p-Tolylbenzenylmalonsäureäther*, $C_7H_7N=C=[-C_6H_5, -CH(CO_2C_2H_5)_2]$, aus Benzoyl-p-toluididimidchlorid und Natriummalonsäureester, bildet ein dickflüssiges Oel, welches auch nach zehn Monaten nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Der von Werner untersuchte, aus Benzoyl-o-toluididimidchlorid und der Mononatriumverbindung des Malonsäureesters erhaltene *o-Tolylbenzenylmalonsäureäther*, $C_7H_7N=C=[-C_6H_5,-CH(CO_2C_2H_5)_2]$, erscheint aus Alkohol in grofsen, harten, stark das Licht brechenden Krystallen des monoklinen oder triklinen Systems. Er löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Wasser und schmilzt bei 95°. *m-Tolylbenzenylmalonsäureäther* wurde von Just seither noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten. *β-Naphtylbenzenylmalonsäureäther*, $C_{10}H_7N=C=[-C_6H_5, -CH(CO_2C_2H_5)_2]$, aus Benzoyl-β-naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester resultirend, ist sehr schwer in Aether löslich und schmilzt bei 140,5°. Den *α-Naphtylbenzenylmalonsäureäther*, $C_{10}H_7N=C=[-C_6H_5-CH(CO_2C_2H_5)_2]$, stellte Zimmer aus Benzoyl-α-naphtylaminimidchlorid und Natriummalonsäureester dar. Der Körper ähnelt sehr dem β-Derivate. Er schmilzt bei 145,5°. Beim mehrstündigen Erhitzen der vorstehend besprochenen Ester mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf etwa 120° erfolgen die nachstehenden Reactionen: $CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-C(C_6H_5)=NR'] + H_2O = CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2, -COC_6H_5] + NH_2R'$ und $CH\equiv[=(CO_2C_2H_5)_2,-COC_6H_5] + 2HCl = 2CO_2 + 2C_2H_5Cl + CH_3COC_6H_5$. Die Tolylbenzenylmalonsäureester spalten sich dabei in Acetophenon und Toluidin, die entsprechenden Naphtylderivate in Acetophenon und Naphtylamin. Diese Zersetzung erfolgt schon theilweise beim Umkrystallisiren der Körper aus verdünntem Alkohol.

Derselbe[1]) hat Seine Untersuchungen[2]) über die Synthese von *Chinolinderivaten* aus *Imidchloriden* und der Natriumverbindung vom *Malonsäureester* weiter fortgesetzt; und zwar wurden zunächst die Imidchloride der drei isomeren Benzoyltoluidine (*Benzoyltoluididimidchloride*[3]) in Berücksichtigung gezogen. Diese ergeben mit Natriummalonsäureester die isomeren *Tolilbenzenylmalonsäureester*[3]), welche durch Erhitzen nach der Gleichung: $(CH_3)C_6H_4N{=}C(C_6H_5){-}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_2H_5OH + (CH_3)C_6H_3$ $=[-C(OH){=}C(CO_2C_2H_5){-}C(C_6H_5){=}N-]$ in Alkohol und isomere *Toluchinolinderivate* zerlegt werden. In der vorigen Originalabhandlung[3]) waren die directen Condensationsproducte aus den Benzoyltoluididimidchloriden und Natriummalonsäureester, in Folge eines Druckfehlers, fälschlich als *Tolylbenzenylmalonsäureester* bezeichnet worden. Diese Benennung ist in Tolilbenzenylmalonsäureester umzuändern, da man allgemein den Rest $C_6H_5N{=}$ „Anil" nennt, also $(CH_3)C_6H_4N{=}$ als „Tolil" bezeichnen mufs. Ebenso ist der Rest $C_{10}H_7N{=}$ als „Naphtil" zu bezeichnen und kommt dementsprechend den in der vorigen Originalabhandlung[3]) *Naphtylbenzenylmalonsäureester* benannten Körpern der Name *„Naphtilbenzenylmalonsäureester"* zu. — Der rohe *p-Tolilbenzenylmalonsäureäther*[3]) giebt bei etwa 160° Alkohol ab und liefert ein krystallinisches Reactionsproduct. Das so resultirende *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-p-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*), $C_6H_3(CH_3){=}[-C(OH)$ $=C(CO_2C_2H_5){-}C(C_6H_5){=}N-]$, löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, aus welchem es in farblosen, langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° erscheint. Die Verbindung stimmt in ihrem chemischen Verhalten völlig mit dem α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäureäthyläther[4]) (*α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxybenzochinolin*) überein. Sie besitzt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Starke Salzsäure nimmt sie unter Bildung eines durch Wasser leicht zersetzbaren *Chlorhydrats* auf. Die Lösung giebt mit Platinchlorid ein aus Alkohol in rothen,

---

[1]) Ber. 1886, 1541. — [2]) JB. f. 1885, 952; vgl. die vorige Abhandlung. — [3]) Vgl. die vorige Abhandlung. — [4]) JB. f. 1885, 952.

derben Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat.* Bei längerem Kochen verseifen Alkalilaugen jenen Körper. Salzsäure fällt alsdann *α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxy-p-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin-β-monocarbonsäure*), $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2H)-C(C_6H_5)=N-]$, als voluminösen, weifsen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Dieser wurde durch Aufnehmen in Sodalösung und nochmalige Fällung mit Salzsäure gereinigt. Der Körper löst sich fast nicht in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig. Er schmilzt unter Zersetzung. Aetzende und kohlensaure Alkalien nehmen ihn auf. Aus den kohlensauren Salzen der alkalischen Erden treibt die Säure in der Hitze und in Gegenwart von wenig Wasser die Kohlensäure aus und erzeugt gut charakterisirte *Salze.* Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Kupfer, essigsaurem Blei, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Salzsäure nimmt die freie Säure auf. Letztere besitzt also auch noch basische Eigenschaften. Bei etwa 250° verliert die Verbindung genau 1 Mol. Kohlensäure und geht in *α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin,* $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)=N-]$, über. Letzteres läfst sich auch aus dem α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-p-toluchinolin durch Erhitzen mit mäfsig starker Salzsäure auf etwa 150° und spätere Zerlegung des entstandenen salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natrium darstellen. Das α-Phenyl-γ-oxy-p-toluchinolin zeigt gleichzeitig die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Schon Kohlensäure schlägt es aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge nieder. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 291° schmelzenden Blättchen. — Das aus dem *o-Tolilbenzenylmalonsäureäther* [1]) durch Erhitzen auf 170° neben 1 Mol. Alkohol von B. Werner erhaltene *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxy-o-toluchinolin* (*α-Phenyl-γ-oxy-o-toluchinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*), $C_6H_3(CH_3)=[-C(OH)=C(CO_2C_2H_5)-C(C_6H_5)=N-]$, schmilzt bei 208,5°. — Ob das aus *m-Tolilbenzenylmalonsäureäther* [1]) entstehende

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

Condensationsproduct ein einheitlicher Körper ist, bleibt noch dahingestellt.

L. Knorr[1]) giebt an, dafs die von Ihm früher[2]) beschriebene *Substanz*, $C_{14}H_{16}N_2O_4$, aus *Acetessigäther* nicht mit *o*-, sondern mit *p-Phenylendiamin* erhalten worden sei. Der Verbindung kommt daher die Formel $C_6H_4{=}[-NH-CO-CH_2-CO-CH_3]_{2\,[1\,u.\,4]}$ zu. Es mufste also in der früheren Abhandlung nicht *o*-, sondern *p-Phenylendiimidobuttersäure* stehen. Ein *Chinolinderivat* liefs sich aus diesem Körper seither nicht darstellen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein und spaltet bei 100° p-Phenylendiamin ab.

A. Einhorn und R. Lauch[3]) machten weitere[4]) Mittheilungen über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf *Chinolinderivate*. Versetzt man einen wässerigen Chlorkalkauszug mit Borsäure und fügt *Chinolin* hinzu, so erfolgt eine starke Erwärmung, weshalb zweckmäfsig abzukühlen ist. Es scheidet sich basisch borsaures Calcium ab und es resultirt eine stark verharzte, *Carbostyril* neben Chinolin enthaltende Masse. Wird dagegen eine kalte, verdünnte Lösung von *borsaurem Chinolin*, welches aus einer heifsen Lösung von Chinolin in Borsäurelösung beim Erkalten auskrystallisirt, mit einem abgekühlten Chlorkalkauszuge versetzt, so scheidet sich eine *Verbindung*, C_9H_6NOCl, in langen, weifsen Nadeln aus. Dieselbe schmilzt nach öfterem Krystallisiren aus heifsem Wasser bei 112°. Aus einer Auflösung derselben in Alkalien fällt Kohlensäure Carbostyril. Auch unterchlorigsaures Natrium erzeugt mit borsaurem Chinolin je nach den Umständen entweder obigen chlorhaltigen Körper oder Carbostyril. Aus einer Mischung der wässerigen Lösungen von Carbostyrilalkali und unterchlorigsaurem Natrium fällt Kohlensäure ein mit dem obigen anscheinend identisches, chlorhaltiges Product (Schmelzpunkt 112°).

E. Erlenmeyer und J. Rosenhek[5]) berichteten weiter[6])

---

[1]) Ber. 1886, 3303. — [2]) JB. f. 1884, 1372. — [3]) Ber. 1886, 53. — [4]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst, Seite 990. — [5]) Ber. 1886, 489. — [6]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst Seite 990; Einhorn u. Lauch, diese Seite.

über die Producte der Einwirkung von *unterchloriger Säure* auf *Chinolin* und *substituirte Chinoline.* Additionsproducte aus Chinolin und unterchloriger Säure liefsen sich seither nicht erhalten. Bei der früher [1]) ausgeführten Verwandlung des Chinolins in Carbostyril mit Hülfe von Chlorkalklösung und Borsäure findet eine einfache Oxydation statt. Die Borsäure läfst sich durch Monocalciumphosphat, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kaliumdichromat u. s. w. ersetzen. Aufserdem genügt es schon, Chinolin mit einer Chlorkalklösung unter oder ohne Zusatz einer Kobaltsalzlösung zu erwärmen, bis die bleichende Wirkung verschwunden ist. Aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirt reines Carbostyril beim Erkalten aus. Beim Arbeiten mit freier unterchloriger Säure entstehen neben Carbostyril noch verschiedene andere Körper, von welchen seither die folgenden identificirt worden sind: Ein *Di-* und ein *Trichlorchinolin*, ein *Mono-* und ein *Trichlorcarbostyril.* Wahrscheinlich verdanken diese gechlorten Producte ihre Bildung dem Chlor, welches durch Einwirkung von Salzsäure auf unterchlorige Säure sich gebildet haben kann. Die Salzsäure geht vielleicht aus unterchloriger Säure durch Reduction hervor. Das *Monochlorcarbostyril* wurde aus seiner Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure abgeschieden. Die von Einhorn und Lauch [2]) erwähnte Verbindung C_9H_6NOCl, welche durch Lösen in Alkalien und Einleiten von Kohlensäure Carbostyril ergab, wird wahrscheinlich nur der Unterchlorigsäureäther des Carbostyrils gewesen sein. Neben obigen gechlorten Producten traten noch flüchtige Säuren der Ameisen- und Acrylsäurereihe (Crotonsäure) auf. — Aus *Chinanisol* wurden seither durch Einwirkung von unterchloriger Säure zwei flüchtige, krystallisirte und ein nicht flüchtiger, krystallisirter Körper erhalten.

Ad. Claus und Fr. Collischonn [3]) machten weitere Angaben über das von Ihnen [4]) aus *Propylbromidchinolindibromid* durch Erhitzen erhaltene neue *Monobromchinolin*, welches das

---

[1]) Vgl. Lauch, JB. f. 1885, 581; Erlenmeyer u. Rosenhek, daselbst Seite 990; Einhorn u. Lauch, diesen JB. Seite 907. — [2]) Dieser JB. Seite 907. — [3]) Ber. 1886, 2763. — [4]) Dieser JB. Seite 925 ff.

Brom im Pyridinkerne enthält. Bei seiner Bildung entstehen außerdem gebromte Propanderivate, bromwasserstoffsaures Chinolin und das Bromhydrat jenes Bromchinolins. Man erhitzt am besten zunächst einige Zeit auf 170° und steigert die Temperatur dann auf 190°. Das Destillat enthielt Propylbromid, Propylenbromid und wenig von höher gebromten Propanen. Im Rückstande fanden sich die Bromhydrate des Chinolins und des Bromchinolins vor. Destillirt man die Masse mit Wasserdampf, so zerlegt sich das Salz des Bromchinolins und letzteres geht über. Das reine Monobromchinolin, C_9H_6BrN, ist ein schwach hellgelbes, chinolinartig, aromatisch riechendes, bei 273 bis 274° (uncorr.) siedendes Oel. Das *Bromhydrat*, $C_9H_6BrN.HBr$, erscheint aus heißem Eisessig in schönen, charakteristischen Krystallen, während beigemengtes bromwasserstoffsaures Chinolin gelöst bleibt. Das bromwasserstoffsaure Bromchinolin löst sich schwer und unter partieller Zersetzung in kaltem Wasser, leichter in Weingeist, fast nicht in Chloroform. Aus angesäuerten, concentrirten, alkoholischen Lösungen scheiden sich vierseitige Tafeln aus. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sich das Salz bei etwa 190° unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_6BrN.HCl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus Alkohol und aus Eisessig in vierseitigen Tafeln. Es sublimirt leicht und ohne zu schmelzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als gelbes, krystallinisches Pulver nieder, das aus verdünnter Salzsäure in feinen, orangegelben, wasserfreien Nadeln krystallisirt. Das *Nitrat* bildet kleine, meistens concentrisch gruppirte, bei 180° (uncorr.) schmelzende Prismen, das *Sulfat* kleine, in trockenem Zustande bei 182 bis 183° (uncorr.) schmelzende Nädelchen. Letzteres dissociirt mit Wasser sofort. Das *Dichromat*, $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$, ist ein krystallinischer, gelber Niederschlag, der aus heißem Wasser in flachen, kurzen Prismen krystallisirt. Das Salz sintert bei etwa 139° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 144 bis 145°. *Monobromchinolin-Silbernitrat*, $(C_9H_6BrN)_2.AgNO_3$, fällt aus einer ziemlich verdünnten, schwach salpetersauren Lösung des Bromhydrats auf Zusatz von überschüssigem, salpetersaurem

Silber in voluminösen Krystallbüscheln aus, die bei 172 bis 173° schmelzen und in höherer Temperatur verpuffen. — Dasselbe Bromchinolin ergiebt sich in folgender Weise. Man versetzt eine ätherische Lösung von Chinolin mit einer eben solchen von Brom, zerreibt den nach einigen Stunden gesammelten, krystallinischen, dunkelorangerothen Niederschlag von *bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid*, $C_9H_7N . HBr . Br_2$, wäscht ihn mit Aetheralkohol und mit Aether aus und krystallisirt aus heifsem Chloroform um. Es entstehen schöne, glänzende, granatrothe Krystalle vom Schmelzpunkte 88° (uncorr.), die an der Luft leicht Brom verlieren und matt werden. Derselbe Körper resultirt durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine ätherische Lösung von Chinolin, Lösen des in Nadeln ausfallenden Chinolinbromhydrats in warmem, bromhaltigem Chloroform und Erkaltenlassen. — Das in gleicher Weise sich ergebende *salzsaure Chinolindibromid*, $C_9H_7N . HCl . Br_2$, bildet kleine, orangegelbe Kryställchen, die bei 100 bis 105° schmelzen und sich schon beim Umkrystallisiren aus Chloroform zersetzen, wobei gelbe und tiefrothe Krystalle auftreten. — Beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Chinolindibromids auf höhere Temperatur zerfällt es in Bromwasserstoff und Bromchinolin. Bei 180° erfolgt die Umsetzung ganz glatt. Durch übermangansaures Kalium werden nach Claus und Gadebusch aus dem Bromchinolin *Oxalylanthranilsäure*, $C_6H_4(CO_2H) - NHCOCO_2H$, [1]) und eine *Monobrompyridindicarbonsäure*, $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$, erzeugt. Das Mengenverhältnifs beider Körper wechselt je nach dem Verlaufe der Oxydation. Man trennt die beiden Verbindungen durch kaltes Wasser, in welchem die erstere schwer, die zweite leicht löslich ist. Den Schmelzpunkt der Oxalylanthranilsäure fanden Dieselben abweichend von Friedländer und Ostermayer [1]) (200°) zu 210°. Die einmal geschmolzene Säure erstarrt nicht wieder. Das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. Wasser und bildet schöne Nädelchen. — Die *Brompyridindicarbonsäure*, $C_5H_2BrN(CO_2H)_2$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. Ihre schwach gelblichen Kry-

---

[1]) JB. f. 1882, 610 (Friedländer u. Ostermayer).

stalle schmelzen unter Zersetzung bei 165°. Dabei entsteht die bei 183° (uncorr.) schmelzende *Monobromnicotinsäure*. — Wasser greift bei 120° und alkoholische Kalilösung bei Wasserbadtemperatur das vorliegende Bromchinolin nicht an. Dieselben halten das letztere für *γ-Monobromchinolin*, C_6H_4=[–CBr=CH–CH=N–]. Das Product ähnelt in vielen Punkten dem p-Bromchinolin von La Coste [1]). So krystallisiren die *Nitrate* und *Sulfate* ganz gleich und schmelzen beziehungsweise bei den nämlichen Temperaturen (180 resp. 183°). Dagegen weichen die *Bromhydrate* und *Chlorhydrate* beider Basen bezw. sehr von einander in der Krystallform ab. Dazu enthält das Chloroplatinat des p-Bromchinolins 2 Mol. Krystallwasser, dasjenige des neuen Bromchinolins dagegen nicht. Die Salze des p-Bromchinolins können, zum Unterschiede von denen der neuen Base, unzersetzt mit Wasser gekocht werden. Das hier in Betracht kommende, früher [2]) als neu bezeichnete Monobromchinolin ist identisch mit dem von La Coste [3]) durch directe Bromirung von Chinolinchlorhydrat neben Dibromchinolin erhaltenen Monobromchinolin vom Siedepunkt 270°.

W. La Coste's [4]) Abhandlung über *Monojodchinolin*, welche im vorigen Jahresberichte leider übersehen worden ist, möge hier Platz finden. Unter Anwendung von *p-Monojodanilin* bei der bekannten Skraup'schen Chinolinsynthesen-Methode liefs sich ein Jodchinolin nicht gewinnen, sondern von basischen Producten nur Chinolin. — Dagegen gelingt die Darstellung des Jodchinolins leicht, wenn man reines Chinolin mit etwas weniger als der zur Bildung des Monoderivates erforderlichen Menge Jod und Quecksilberoxyd unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure in geschlossenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt. Das Rohproduct wird mit etwas schwefliger Säure erwärmt, um geringe Mengen von Jodadditionsproducten zu zerlegen, darauf mit überschüssiger Natronlauge gelinde erwärmt und entweder das Jodchinolin mit Wasserdampf übergetrieben oder mit Aether ausgezogen und später aus Petroleumäther oder Alkohol unter Zusatz

---

1) JB. f. 1882, 1074. — 2) Dieselben, dieser JB. S. 925 ff. — 3) JB. f. 1881, 914. — 4) Ber. 1885, 780.

von Thierkohle umkrystallisirt. Wenn das Rohproduct noch gröfsere Mengen Chinolin enthält, so wird dieses abdestillirt und der Rückstand wie angegeben behandelt oder auch das Jodchinolin in das, in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat übergeführt und letzteres von dem leicht löslichen salzsauren Chinolin getrennt. Das Jodchinolin läfst sich auch durch Erhitzen von Chinolin (6 Thln.) mit Jod (3 Thln.) und Jodsäure (2 Thln.) unter Zusatz von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 240° leicht in gröfserer Menge und sehr rein erhalten. Diese Reactionen lassen sich anscheinend auch auf die *Homologen* des Chinolins und auf *Pyridin* anwenden. Das *Monojodchinolin*, C_9H_6JN, wird sehr leicht von Aether, etwas schwerer von Alkohol und Petroleumäther aufgenommen und krystallisirt daraus sehr gut. Auch Wasser nimmt in der Siedehitze etwas auf. Der Körper bildet lange, dünne Nadeln oder derbe Prismen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°. — Nach O. Lehmann entsteht bei sehr rascher Abkühlung des Schmelzflusses (auf Quecksilber) zunächst eine in massigen, nicht näher bestimmbaren Krystallen auftretende, *labile Modification*. Neben dieser bilden sich bald da und dort sphärolythische Aggregate der *stabilen Modification*, in welche die labile Modification in der Hitze rasch übergeht. Diese Umwandlung hört in der Kälte auf, tritt aber beim Erwärmen sofort wieder ein. Die Schmelzpunkte der beiden Modificationen differiren sehr erheblich unter einander. Die stabile Modification krystallisirt monosymmetrisch. — Das geschmolzene und wieder erstarrte Jodchinolin zeigt das spec. Gewicht 1,9334. Der Körper läfst sich nur bei vorsichtigem Operiren und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Siedepunkt liegt wenig über 300°. Mit Salz- und Salpetersäure bildet die Base gut krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Salze, welche schon von Wasser zerlegt werden. Die verdünnten beiden Säuren lösen die Salze in der Wärme unverändert auf. Das *Pikrat* ist in kaltem Alkohol schwer löslich. Das *salzsaure Salz*, $C_9H_6JN.HCl$, krystallisirt aus salzsaurer Lösung in kleinen, hellgelben, $^1/_2$ Mol. Wasser enthaltenden Nadeln. Es beginnt schon unterhalb 100° zu sublimiren. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6JN.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, ist ein

hellgelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, der aus viel siedendem Wasser in ziemlich langen, gelbrothen Nadeln erscheint. Das *Dichromat* (*Pyrochromat*), $(C_9H_6JN)_2 . H_2Cr_2O_7$, ist ein schwer löslicher, gelber Niederschlag. Aus viel siedendem Wasser erscheint es in gelben, glänzenden Nädelchen oder Blättchen. In der Hitze liefert Jodchinolin mit Jodmethyl leicht das *Monojodchinolinmethyljodid*, $C_9H_6JN . CH_3J$, welches aus viel siedendem Wasser in goldgelben, glänzenden Blättchen erscheint, die wasserfrei sind, sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, nicht in Aether lösen. Das durch Behandeln dieses Körpers in heifser wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber leicht zu erhaltende *Jodchinolinmethylchlorid*, $C_9H_6JN . CH_3Cl$, ist in Wasser sehr leicht mit gelber Farbe löslich und erscheint daraus in feinen, büschel- oder fächerförmig vereinigten, gelblichweifsen Nadeln, die unter der Flüssigkeit nach einiger Zeit in kurze, derbe, honiggelbe Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser übergehen. Jene Nadeln sind nach O. Lehmann anscheinend rhombisch (Prisma, ein Pinakoïd und ein Doma). Diese *labile Form* geht allmählich, namentlich bei wiederholtem Erwärmen oder Zerreiben der Krystalle, in die *stabile Modification* über, welche asymmetrisch krystallisirt (Prisma, Basis, Pinakoïd u. s. w.). Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_6JN . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifser wässeriger Flüssigkeit in feinen, rothgelben Krystallen. Diese sind in kaltem Wasser schwer löslich und schmelzen nur unter Zersetzung. — *o-Methylchinolin* (*o-Toluchinolin*) läfst sich, in der gleichen Weise wie das Chinolin, in ein *Monojodderivat* verwandeln, welches im Verhalten sehr dem Jodchinolin ähnelt. Das *Jod-o-methylchinolin*, $(CH_3)C_9H_5JN$, bildet kleine, gelblichweifse, bei 73 bis 74° schmelzende Nädelchen. Sein *Chloroplatinat*, $(CH_3-C_9H_5JN . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein sehr schwer löslicher, gelblichweifser Niederschlag, der aus sehr viel siedendem Wasser in dünnen, rothgelben Blättchen erscheint. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

O. Fischer und C. A. Kohn[1]) beschrieben einige Derivate des *B1-Oxychinolins*. Hauptzweck der Arbeit war es, einen

---

[1]) Ber. 1886, 1040.

Beitrag zu dem eigenthümlichen Verhalten der *Ammoniumbasen* der *Chinolinreihe* zu liefern. Während die Ammoniumverbindungen des Chinolins sich scharf von den quaternären Basen der fetten und aromatischen Reihe unterscheiden, verhalten sich die Ammoniumverbindungen der reducirten Chinolinderivate im Allgemeinen normal, so z. B. nach Feer und Königs [1]) das Kairolinjodmethylat. Nach Fischer und Kohn gilt das Gleiche auch von den *Jodalkyladditionsproducten* aus B1-Oxychinolin. — Das aus dem Chlorhydrate durch Fällen mit kohlensaurem Natrium gewonnene Oxyhydromethylchinolin wurde durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl auf dem Wasserbade in *Oxyhydromethylchinolinjodmethylat*, $C_{10}H_{13}NO.CH_3J$, verwandelt. Dieses hinterbleibt beim Eindampfen als krystallinische Masse und erscheint aus Methylalkohol in weifsen, langen, bei 215 bis 216° schmelzenden Prismen. Es löst sich leicht in Wasser, in der Kälte schwer in Holzgeist und Alkohol, leicht dagegen in der Hitze. Aether fällt den Körper aus seinen Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol. Während die Verbindung sich fast unzersetzt für sich destilliren läfst, liefert sie bei der Destillation mit Aetzkali (2 Thln.) das *Methoxyhydromethylchinolin*, $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$, in Folge einer Atomumlagerung. Man extrahirt das Destillat mit Aether, wäscht den Auszug, trocknet ihn mit Aetzkali und verjagt den Aether. Die so gewonnene Base ist ein hellgelbes, bei 256 bis 258° (uncorr.) unzersetzt siedendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, resultirt aus salzsaurer Flüssigkeit in gelben Prismen, die sich leicht in warmem Wasser lösen und bei 199° unter Zersetzung schmelzen. Das *saure Sulfat*, $C_{11}H_{15}NO . H_2SO_4$, bildet weifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Es wird am besten durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in Alkohol dargestellt. Das sehr leicht lösliche *Chlorhydrat* ergiebt sich in kleinen Prismen, wenn man die mit concentrirter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 983 f.

Base im Exsiccator im Vacuum stehen läfst. Die Base giebt mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Flüssigkeit eine carminrothe Lösung. Beim Stehen derselben fällt ein gelber *Farbstoff* aus. Das Methoxyhydromethylchinolin läfst sich aus dem Oxyhydromethylchinolin in folgender Weise gewinnen. Aus einer Lösung der letzteren Verbindung in Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz beim kurzen Stehenlassen krystallinisch ab. Als dasselbe nach dem Absaugen mit Methylalkohol und Jodmethyl einige Stunden lang auf 130° erhitzt wurde, entstand das Methoxyhydromethylchinolin neben geringen Mengen des Jodmethylats desselben. Unter ähnlichen Bedingungen wie das Oxyhydromethylchinolin addirt das Methoxyhydromethylchinolin leicht Jodmethyl. Das dabei entstehende *Methoxyhydromethylchinolinjodmethylat*, $C_{11}H_{15}NO . CH_3J$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol und Chloroform. Aus Holzgeist erscheint es in langen, weifsen, bei 175° schmelzenden Prismen. Mit Aetzkali läfst es sich unverändert destilliren. Wird das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so entsteht *Methoxyhydrodimethylchinoliniumhydroxyd*, $C_6H_3(OCH_3)=[-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2(OH)-]$. Letzteres hinterbleibt bei vorsichtigem Eindampfen der Lösung, zuerst bei 60 bis 70° und zuletzt im Exsiccator, als eine krystallinische Masse, die auch das kohlensaure Salz dieser Ammoniumbase enthält. Die freie Base ist sehr hygroskopisch, reagirt stark alkalisch, vertreibt Ammoniak aus dessen Salzen und absorbirt sehr begierig Kohlensäure aus der Luft. Beim Umkrystallisiren des oben erwähnten krystallinischen Rückstandes aus Wasser, unter Eindampfen an der Luft, resultirt das *Carbonat* der Ammoniumbase in gut ausgebildeten Krystallen. Die Base selbst wird sehr leicht von Alkohol und Holzgeist, nicht von Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{15}NO . CH_3Cl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in langen, gelben Prismen, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Eine concentrirte, wässerige Lösung der Ammoniumbase liefert bei der Destillation glatt Methoxyhydromethylchinolin und Methylalkohol. — Wird Oxyhydroäthylchinolin (Kairin[1]) in alkoholischer Lösung

[1]) JB. f. 1884, 777.

mit Jodäthyl auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht *Oxyhydroäthylchinolinjodäthylat*, $C_{11}H_{15}NO . C_2H_5J$, welches in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 160° erscheint. Dasselbe löst sich in Alkohol und Methylalkohol etwas leichter als die entsprechende methylirte Verbindung. Mit Aetzkali giebt dieser Körper das *Aethoxyhydroäthylchinolin* (*Aethylkairin*[1]). *Aethoxyhydroäthylchinolinjodäthylat*, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5J$, wird ähnlich den anderen Jodalkylverbindungen dargestellt. Es wird sehr leicht von Wasser, Alkohol und Methylalkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Aetherzusatz in langen, farblosen, bei 136 bis 137° schmelzenden Prismen ab. Feuchtes Silberoxyd führt das Jodäthylat in *Aethoxyhydrodiäthylchinoliniumhydroxyd*, $C_{13}H_{19}NO . C_2H_5OH$, über, welches der entsprechenden Methylverbindung ähnelt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{19}NO . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, bildet kurze, orangegelbe, bei 183° unter Zersetzung schmelzende Prismen. Beim Erhitzen der Ammoniumbase in wässeriger Lösung entsteht glatt Aethylkairin, anscheinend neben Aethylen und Wasser. Erhitzt man Oxyhydromethylchinolin mit Benzylchlorid in geschlossenem Rohre auf 170 bis 180°, so entsteht eine rothe Masse, aus welcher sich sehr geringe Mengen *Oxyhydromethylchinolinbenzylchlorid*, $C_{10}H_{13}NO . C_7H_7Cl$, in kleinen, farblosen Prismen gewinnen lassen. Dagegen liefert das Reactionsproduct beim Erhitzen mit Alkali ein bei etwa 300° siedendes, öliges Destillat von stark basischem Charakter. Das *Chloroplatinat* dieser Base ist schwer löslich, amorph. Wahrscheinlich war die Base *Benzyloxyhydromethylchinolin*. Außerdem gab auch das Natriumsalz des Oxyhydromethylchinolins mit Benzylchlorid in der Hitze ein bei 300 bis 325° übergehendes Oel, welches mit vorstehend besprochener Base anscheinend identisch war. — Wird Oxyhydroäthylchinolin mit essigsaurem Natrium und Acetanhydrid drei Stunden erhitzt, das Product unter Kühlen langsam in Wasser gegossen und entweder Natronlauge zugesetzt oder längere Zeit stehen gelassen, so scheidet sich *Acetoxyhydroäthylchinolin* (*Acetylkairin*), $C_{11}H_{14}N(OC_2H_3O)$, krystallinisch aus. Dasselbe

---

[1]) JB. f. 1884, 778.

löst sich nicht in Wasser und kann durch Zusatz des letzteren zu der kalten, alkoholischen Lösung leicht rein erhalten werden. Aus Aether, worin es sehr leicht löslich ist, erscheint es in dicken, bei 63 bis 64° schmelzenden Prismen. Säuren oder Alkalien spalten den Körper leicht in seine Componenten. Schon an der Luft zersetzt sich die Base in alkoholischer Lösung. Mit Benzoylchlorid liefert *Kairin* sehr leicht *Benzoylkairin*, welches von Aether und Alkohol leicht aufgenommen wird, nicht mehr basisch ist und sehr leicht in seine Bestandtheile zerfällt. — Als *Oxyhydrochinolin* (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) sechs Stunden auf 150° in geschlossenem Rohre erhitzt wurde, schied sich das *Bromhydrat* des *Oxyhydroäthylenchinolins* als krystallinische Masse ab, welche aus warmem Methylalkohol in kleinen Körnern krystallisirte. Das mit Alkohol gewaschene Salz ergab in methylalkoholischer Lösung mit kohlensaurem Natrium einen weifsen Niederschlag des freien *Oxyhydroäthylenchinolins*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, welches aus kochendem Alkohol in kleinen, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 233° krystallisirt. Die Base löst sich in Alkohol, Holzgeist und Ligroïn nur in der Siedehitze, in Chloroform und Benzol schon in der Kälte, in Wasser und wässerigen Alkalilaugen überhaupt nicht. Das aus der alkoholischen Lösung der Base durch Natronlauge krystallinisch abgeschiedene *Natriumsalz* löst sich leicht in Wasser. Diese Lösung zersetzt sich aber sofort unter Abscheidung der unveränderten Base. Auch die basischen Eigenschaften der letzteren sind nur sehr schwach. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base erst in der Wärme. Mit Essigsäure, Wein- und Citronensäure giebt sie keine Salze. Um das *Chlorhydrat* darzustellen, versetzt man die Auflösung der Base in Chloroform mit 1 Vol. Alkohol und dann mit concentrirter Salzsäure. Es scheidet sich alsdann das Salz nach kurzem Stehen in kleinen, farblosen, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen, in Holzgeist leicht löslichen Prismen ab. Platinchlorid fällt aus jener Lösung des Chlorhydrates das *Platindoppelsalz* als schwach rothes, schwer in Wasser und Alkohol lösliches Salz aus. Analog dem salzsauren läfst sich ein *saures schwefelsaures Salz* erhalten. Dasselbe löst sich leicht und ist fein

krystallinisch. In wässeriger Lösung zersetzt es sich allmählich bei längerem Stehen unter Abscheidung der Base, viel schneller beim Erwärmen. Verdünnte Säuren verhindern diese Zersetzung. Die Base giebt viele charakteristische Reactionen. Nach Filehne besitzt sie eine, derjenigen des Kairins ähnliche, antipyretische Wirkung, aber in viel schwächerem Grade. Löst man *Aethylkairin* in concentrirter Schwefelsäure, gießt diese Lösung tropfenweise zu einer Auflösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure und darauf das Ganze in Wasser, so fällt auf Zusatz von Natronlauge *Dinitroäthoxyhydroäthylchinolin*, $C_{13}H_{17}NO(NO_2)_2$, aus. Dasselbe erscheint aus Alkohol in schönen, gelben, bei 76 bis 77° schmelzenden Prismen. Es besitzt noch basische Eigenschaften und ist in concentrirten Säuren leicht löslich. — C. A. Kohn[1]) theilte die vorstehenden Untersuchungen unter dem Titel „Einige *Ammoniumverbindungen* und andere *Derivate* des *α-1'-Hydroxychinolins*" in einem anderen Journale mit.

S. Gabriel[2]) hat das *Isochinolin*[3]) synthetisch dargestellt[4]). Die Lösung der *Isuvitinsäure* von Hlasiwetz und Barth[5]) — *Homo-o-phtalsäure* oder *Phenylessig-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CH_2COOH)_{[1]}(COOH)_{[2]}$, von Schreder[6]) — in Ammoniak wurde auf dem Wasserbade eingedampft, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet und der Rückstand über freiem Feuer erhitzt. Dabei entwichen Wasser und Ammoniak und es ergab sich eine hellgelbe Schmelze, die in stärkerer Hitze gröfstentheils überdestillirte. Das krystallinisch erstarrende Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin es sich schwer löste, oder aus Eisessig kurze, farblose, bei 220° sinternde und bei 233° schmelzende Nadeln von *Homo-o-phtalimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NH-CO-]$. Letzteres gab bei zweistündigem Erhitzen mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° eine dunkle Flüssigkeit und diese nach Zusatz von Alkohol einen Krystall-

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 500. — [2]) Ber. 1886, 1653. — [3]) JB. f. 1885, 970; Hoogewerff u. van Dorp, dieser JB. S. 923. — [4]) Siehe auch Rügheimer, diesen JB.: aromatische Säuren (Hippursäure gegen PCl_5). — [5]) JB. f. 1866, 629. — [6]) JB. f. 1885, 1522; siehe auch daselbst Seite 1646.

brei von *Dichlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=CCl-]$, welches durch Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zuhülfenahme von Thierkohle, in sehr langen, flachen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln resultirte. Die Verbindung sublimirte schon auf dem Wasserbade langsam und ergab beim Erwärmen einen eigenthümlichen, süfslichen Geruch. Sie besitzt keinen basischen Charakter. Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° geht sie in *Monochlorisochinolin*, C_9H_6ClN, über. Dieses läfst sich durch Uebersättigen mit Alkali und Destillation mit Wasserdampf isoliren. Es scheidet sich aus dem stark chinolinartig riechenden Destillate beim Stehen in langen, farblosen, bei etwa 45° schmelzenden Nadeln aus. Säuren nehmen es leicht auf; viel Wasser scheidet es wieder ab. Wird das Dichlorisochinolin längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf etwa 200° erhitzt und in der vorstehend beschriebenen Weise weiter operirt, so enthält das trübe, nach Chinolin riechende Destillat jetzt das *Isochinolin*, C_9H_7N, dessen *Chlorhydrat* durch Zusatz von Salzsäure und Verdampfen zur Trockne gewonnen wird. Die Lösung dieses Salzes gab mit Pikrinsäure ein in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 219 bis 220° krystallisirendes, sehr schwer lösliches, gelbes *Pikrat*. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, bildete röthlichgelbe Nadeln oder Blättchen, die nach dem Trocknen bei 260 bis 264° schmolzen. Hoogewerff und van Dorp[1]) hatten für diese beiden Salze aus dem Steinkohlentheerisochinolin die respectiven Schmelzpunkte 222 bis 223,5° und 246 bis 248° angegeben.

Derselbe[2]) hat ausführlicher[3]) über die Synthese des *Isochinolins* und über Derivate des letzteren berichtet. — Das *Homo-o-phtalimid*[3]) löst sich leicht und mit grünlicher Fluorescenz in Alkalilaugen. Die dabei entstehenden *Alkaliverbindungen* ergeben mit Jodäthyl *Alkylderivate*, welche Derselbe[4])

---

[1]) JB. f. 1885, 971; siehe auch diesen JB. Seite 924. — [2]) Ber. 1886, 2354. — [3]) Siehe die vorige Abhandlung. — [4]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Homo-o-phtalimid).

in einer anderen Abhandlung beschrieben hat. Das flüssige Product der dreistündigen Reaction jenes Imides mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid bei 150 bis 170° lieferte durch Eingiefsen in 5 Vol. Alkohol einen Krystallbrei, welcher nach Zusatz von Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction abfiltrirt wurde. Der so erhaltene Körper stellte das (1,3)-*Dichlorisochinolin* [1]) vor, welches in reinem Zustande bei 305 bis 307° siedete, sich in Eisessig, leicht in heifsem Alkohol, kaltem Chloroform, Aether und Benzol löste. Die alkalische, dunkel gefärbte Mutterlauge von demselben gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine dunkle Krystallmasse, welche nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Alkohol abgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die dadurch sich ergebenden, langen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 197° (unter Zersetzung) lösten sich mäfsig leicht in heifsem Alkohol, schwer in Aether, kaltem Eisessig, heifsem Benzol und Chloroform. Die Verbindung ist (1,3)-*Monochloroxyisochinolin*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-N=CCl-]$ oder $C_6H_4=[-CH=C(OH)-N=CCl-]$. Ammoniak löst sie nicht auf. Wird dieselbe (0,5 g) mit Aetzkali (0,5 g), Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl (2 g) eine Stunde auf 100° erhitzt, sodann die Masse auf dem Wasserbade verdunstet, schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, so geht (1,3)-*Monochlormethoxyisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(OCH_3)-N=CCl-]$, in Oeltröpfchen über, die zu feinen, weifsen, fruchtartig riechenden Krystallen vom Schmelzpunkt 66 bis 67° erstarren. Diese werden leicht von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht von Alkalien aufgenommen. Um das aus Dichlorisochinolin durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° und rothem Phosphor entstehende (3)-*Monochlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=CH-]$ [1]), zu isoliren, wird das Reactionsproduct alkalisch gemacht, mit Dampf destillirt, die aus dem Destillat sich abscheidende Krystallisation in Salzsäure gelöst, mit Alkali ausgefällt und nochmals mit Dampf destillirt. Die Base beginnt bei etwa 45° zu sintern und schmilzt bei 47

[1]) Siehe die vorige Abhandlung..

bis 48°. Sie siedet bei 280 bis 281° unter 753 mm Druck und wird leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen. Dieselbe Base entsteht durch Erwärmen des Dichlorisochinolins in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade. — Wird (3)-*Phenyl*-(1,4)-*dichlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=CCl-]$ [1]), (1 g) mit Natriummethylat (aus 0,3 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol) drei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (1, 3, 4)-*Methoxyphenylchlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-N=C(OCH_3)-]$, welches aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe schmilzt bei 76°, löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig. Es ist eine sehr schwache Base und wird aus seiner Auflösung in concentrirter Salzsäure schon durch Wasser gefällt. Auch das krystallinische *Chloroplatinat* wird durch Wasser zersetzt. Bei einstündigem Erhitzen einer Lösung der Methoxyverbindung (1 g) in rauchender Salzsäure (10 ccm) auf 100° entstehen Chlormethyl und *Monochlorisobenzalphtalimidin*, $C_6H_4=[-CCl=C(C_6H_5)-NH-CO-]$. Der einen Krystallbrei bildende Rohrinhalt wurde abgesaugt und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet feine, seideglänzende, bei 211 bis 212° schmelzende Nadeln. Er löst sich mäſsig leicht in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform, nicht in Alkalilaugen. (3,1)-*Phenäthoxyisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$ [2]), wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und *Isobenzalphtalimidin* [3]) übergeführt. — Auch im (1,3)-Dichlorisochinolin läſst sich mit Leichtigkeit ein Chloratom gegen Oxyalkyl vertauschen. Wird dasselbe (0,3 g) mit Natriumäthylat (5 ccm? *B.*) zwei Stunden auf 100° erhitzt und Wasser zugesetzt, so fällt (1,3)-*Aethoxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N=C(OC_2H_5)-]$, aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol breite, lange, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 37 bis 37,5° bildet. Die alkalische Mutterlauge giebt mit Säuren geringe Niederschläge einer pulverigen, bei 217 bis 218° schmelzenden Substanz: (1,3)-*Oxychlorisochinolin* (siehe weiter unten). Die beiden Pro-

---

[1]) JB. f. 1885, 974. — [2]) Dieser JB. S. 953 (Phenyloxyäthylisochinolin), — [3]) JB. f. 1885, 972.

ducte ergeben sich auch durch Digestion des Dichlorisochinolins mit verdünnt-alkoholischer Kalilauge bei 100°. Wenn man Dichlorisochinolin (2 g) mit Natriummethylat (15 ccm Methylalkohol und 0,4 g Natrium) eine Stunde lang auf 100° erhitzt, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Dieser wurde nach Wasserzusatz abfiltrirt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirte derart (1,3)-*Methoxychlorisochinolin*, $C_6H_4 =[-CH=CCl-N=C(OCH_3)-]$, in derben, bei 73 bis 74° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform lösten. Beim zweistündigen Erhitzen des Körpers mit etwa 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Chlormethyl und *Homo-o-phtalimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NH-CO-]$. Das oben beschriebene (1,3)-Aethoxychlorisochinolin ergiebt bei gleicher Behandlung ein analoges Resultat. Dagegen liefert das *(1,3)-Methoxychlorisochinolin* durch 1½ stündiges Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas bei 150° das (1,3)-*Oxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-NH-CO-]$. Zur Isolirung dieses Körpers digerirt man die gepulverte Krystallmasse mit verdünnter Natronlauge und versetzt das Filtrat in der Hitze mit Salzsäure. Der pulverige Niederschlag liefert beim Krystallisiren aus siedendem, verdünntem Alkohol feine, bei 218 bis 220° schmelzende Nadeln. Diese werden leicht von Alkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Natronlauge, ziemlich leicht von Aether, schwerer von Benzol aufgenommen. Bei einstündigem Erhitzen der Verbindung (0,5 g) mit Aetzkali (0,2 g), Methylalkohol (5 ccm) und Jodmethyl (1 g) auf 100° entsteht ein *methylirtes Oxychlorisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CCl-N(CH_3)-CO-]$. Dieses wird durch Verdunsten der Lösung, Waschen der hinterbleibenden Krystallmasse mit Wasser und etwas Natronlauge, sowie Krystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol rein gewonnen. Es bildet lange, breite, bei 111 bis 112° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol lösen. — Bei der Reduction des (1,3)-Dichlorisochinolins zu *Isochinolin*, $C_6H_4=[-CH=CH-N=CH-]$[1],

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure läfst sich die Anwendung von rothem Phosphor auch umgehen. Man erhitzt alsdann 3 g Dichlorisochinolin mit 27 ccm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 oder besser mit 18 ccm einer solchen vom specifischen Gewicht 1,96 während fünf Stunden auf etwa 280°. Zur Reingewinnung des Isochinolins wird das Reactionsproduct mit überschüssiger Alkalilauge und Dampf destillirt, so lange als Pikrinsäure im Destillate noch eine gelbe Fällung erzeugt, das Uebergegangene mit Salzsäure deutlich angesäuert und nochmals mit Wasserdampf behandelt, die rückständige Lösung zur Trockne verdampft und das Isochinolin durch Alkalilauge in Freiheit gesetzt. Nach der Reinigung durch Destillation siedet die Base bei 236 bis 236,5° und erstarrt bei Abkühlung durch Eiswasser zu einer strahlig-krystallinischen, bei 20 bis 22° schmelzenden Masse. Das sehr schwer lösliche *Pikrat* [1]), $C_9H_7N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, schmolz jetzt bei 220 bis 221°. Das *Chloroplatinat* [1]), $(C_9H_7N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, ist röthlichgelb, wird nach vorhergehendem Trocknen bei 100° bei weiterem Erhitzen dunkler roth, dann hellgelb und schmilzt bei etwa 260°. Beim Stehenlassen einer Mischung von Isochinolin und Jodäthyl scheidet sich ein gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel ab. Der Körper ist *Isochinolinjodäthylat*, $C_9H_7N . C_2H_5J$. Er löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol. Aus letzterer Lösung scheidet ihn Aether in goldgelben, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen ab. Aus der wässerigen Lösung wird der gesammte Jodgehalt durch salpetersaures Silber ausgefällt. Das Filtrat giebt nach Abscheiden des Silberüberschusses durch Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_9H_7N . C_2H_5Cl)_2 . PtCl_4$, des *Chloräthylats* in orangerothen, flachen Krystallen.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [2]) beschrieben Derivate des *Isochinolins*, C_9H_7N [3]). Der Gehalt des *Steinkohlentheerchinolins* an Isochinolin ist beträchtlich. Bei der Oxydation des ersteren mit

---

[1]) S. 919. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 305. — [3]) JB. f. 1885, 970; Gabriel, siehe die beiden vorigen Abhandlungen.

Kaliumpermanganat ergiebt sich aufser Phtalsäure in geringer Menge noch ein anderer in Aether löslicher *Körper*, der sehr schwer von Wasser aufgenommen wird, Stickstoff enthält, unzersetzt destillirbar ist und aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200 bis 206° krystallisirt. — Das ganz reine, saure *Sulfat* des Isochinolins schmilzt bei 205 bis 206,5°, die daraus abgeschiedene Base bei 22 bis 23°. Letztere siedet unter 763 mm Druck bei 240,5° (Thermometer ganz in Dampf). Das Isochinolin verbindet sich mit mehreren Salzen (*Quecksilberchlorid* und *Silbernitrat*) zu krystallisirenden *Doppelsalzen*. Es zieht aus der Luft Wasser und wahrscheinlich auch Kohlensäure an. Ein *Bromderivat* war seither in keiner Weise zu erhalten. Sowohl beim Aufbewahren der Base (1 Thl.) und von Brom (2 Thln.) neben einander unter einer Glasglocke in getrennten Gefäfsen, als auch beim Vermischen der Base (1 Thl.) mit Brom (1½ Thln.) in Schwefelkohlenstofflösung entstanden unbeständige, feste *Bromadditionsproducte*, aus welchen sich keine Substitutionsderivate gewinnen liefsen. Der Schmelzpunkt des *Isochinolinchloroplatinats* liegt bei 260° [nach Gabriel[1]) bei 260 bis 264°] und nicht bei 246 bis 248°, wie Dieselben früher[2]) angegeben hatten. — *Methylisochinolylammoniumjodid* oder *Isochinolinjodmethylat*, $C_9H_7N . CH_3J$, entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus der Base und überschüssigem Jodmethyl. Es erscheint aus absolutem Alkohol in platten, gelben, bei 158 bis 161° schmelzenden Nadeln. Das *Aethylisochinolylammoniumjodid* oder *Jodäthylat*, $C_9H_7N . C_2H_5J$, des *Isochinolins* wurde bereits von Gabriel[3]) dargestellt. Dasselbe erscheint aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben, bei 148 bis 151° schmelzenden Täfelchen. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig scheint es sich zu zersetzen. Es liefert mit *Amyllepidyl-* oder *Aethylchinaldylammoniumjodid* und Aetzkali kein *Cyanin*[4]). — Erhitzt man Isochinolin in geschlossenen Röhren 30 Stunden auf dem Wasserbade mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, so entstehen zwei *Sulfosäuren* der

---

[1]) Dieser JB. Seite 919, 923. — [2]) JB. f. 1885, 971. — [3]) Dieser JB. Seite 923. — [4]) JB. f. 1883, 1312.

Base. Nach Zusatz von Wasser wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und das durch Abdampfen gewonnene Gemisch der beiden *Baryumsalze* mit lauwarmem Wasser behandelt. Die Sulfosäure aus dem schwerer löslichen Salze wurde seither nicht rein gewonnen. Das leichter lösliche Salz erscheint in Nadeln von der Zusammensetzung $(C_9H_6NSO_3)_2Ba . 9H_2O$. — Bei der Reduction nimmt das Isochinolin 4 Atome Wasserstoff auf. Man löst 1 Thl. der Base in 12 Thln. concentrirter Salzsäure, versetzt mit $3^1/_2$ Thln. Zinn und erwärmt gelinde, bis letzteres ganz verschwunden ist. Sodann wird mit Kalilauge und Dampf destillirt, bis das Destillat nicht mehr deutlich Silbernitrat reducirt. Es gehen Isochinolin und *Tetrahydroïsochinolin* über, während geringe Mengen einer amorphen *Substanz* (*Dihydroïsochinolin*?) im Rückstande verbleiben. Zur Isolirung der Tetrahydrobase wird das Destillat mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des *Chlorhydrats*, $C_9H_{11}N . HCl$, bei 195 bis 197° liegt. Das Salz bildet kleine, nicht hygroskopische Täfelchen. Das freie Tetrahydroïsochinolin, $C_9H_{11}N$, ist eine farblose, bei — 15° nicht erstarrende, ähnlich dem Isochinolin riechende und bei 232 bis 233° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an und liefert dabei ein krystallisirtes *Carbonat*. Sie löst sich etwas in Wasser und diese Lösung reducirt Silbernitrat. Salpetrige Säure erzeugt ein öliges *Nitrosoamin*. Hiernach ist im Tetrahydroïsochinolin wahrscheinlich ein Wasserstoffatom mit dem Stickstoff verbunden. Die Salze der Tetrahydrobase krystallisiren gut. Das *Sulfat* ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet gelblichrothe, bei 231 bis 232° schmelzende Täfelchen. Es scheint sich beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser theilweise zu zersetzen. — Das aus *Cinchonin* gewonnene *Chinolin* ist frei von *Isochinolin*.

Ad. Claus und F. Collischonn[1]) lieferten Beiträge zur Kenntnifs des *Chinolins*, namentlich über die *Additionsproducte*

[1]) Ber. 1886, 2502.

der Halogenverbindungen des Chinolins mit Halogenen [1]. — *Propylbromidchinolin* (*Chinolinbrompropylat*, *Chinolinpropylbromid*), $C_9H_7N.C_3H_7Br$, entsteht leicht, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10procentigem Alkohol, in geschlossenem Gefäſse fünf bis sechs Stunden lang auf 90 bis 100° erhitzt. Selbst völlig farbloses *Theerchinolin* ist für diesen Zweck nicht anwendbar, da sich sonst stets sehr erhebliche Mengen violettrother *Farbstoffe* bilden, von denen das alsdann nur in geringer Ausbeute entstehende Additionsproduct sehr schwer zu trennen ist. Synthetisch bereitetes Chinolin giebt, namentlich in Gegenwart von Alkohol, nur sehr kleine Mengen rother *Farbstoffe* und leicht 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct. Letzteres ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich und erscheint aus den sehr gesättigten Lösungen in groſsen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser kann nicht ohne theilweise Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen vollständig entfernt werden. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 66° (uncorrigirt). Bei Anwendung von absolutem Alkohol zur Darstellung des Additionsproductes resultirt das letztere in wasserfreien, bei 148° (uncorrigirt) schmelzenden, äuſserst hygroskopischen Krystallen. Der Körper löst sich nicht in Aether, leicht in Chloroform. Aus der heiſs gesättigten Lösung scheidet sich eine *Verbindung des Additionsproductes mit Chloroform* (Krystallchloroform), $C_9H_7N.C_3H_7Br.CHCl_3$, in prachtvollen, groſsen, vierseitigen Prismen aus. Die Krystalle geben an der Luft Chloroform ab und verwittern. Sie beginnen bei 65° zu erweichen und schmelzen, unter stetem Chloroformverlust, erst bei 128 bis 129° vollständig. Bei 100° entweicht alles Chloroform. — *Propyljodidchinolin* (*Chinolinjodpropylat*, *Chinolinpropyljodid*), $C_9H_7N.C_3H_7J$, entsteht gleichfalls leicht durch directe Vereinigung der beiden Componenten. Es erscheint aus absolutem Alkohol in wasserfreien, gelben, bei 145° (uncorrigirt) schmelzenden Kryställchen. Die Verbindung kry-

[1] JB. f. 1885, 962.

stallisirt auch aus Wasser ohne Wassergehalt. Es ergaben sich dabei schöne, grofse, bernsteingelbe, rautenförmige Tafeln, die regelmäfsig schon bei 137 bis 138° schmolzen. Der Körper ist nicht hygroskopisch. Am Lichte und an der Luft wird derselbe rasch röthlich, indem Jod austritt. Auch dieses Additionsproduct löst sich in Chloroform und scheidet sich daraus in grofsen, gelben, vierseitigen Prismen mit 1 Mol. Krystallchloroform aus, die sehr leicht verwittern, bei langsamem Erhitzen unter Abgabe von Chloroform partiell bei 92° und vollständig erst bei 142° schmelzen. Bei 100° entweicht jedoch das Chloroform vollständig. Der Gewichtsverlust des *Chloroformadditionsproductes* entspricht dabei der Formel $C_9H_7N . C_3H_7J . CHCl_3$. — *Propylchloridchinolin* (*Chinolinchlorpropylat*, *Chinolinpropylchlorid*), $C_9H_7N . C_3H_7Cl$, läfst sich nicht wohl durch directe Vereinigung der beiden Componenten bereiten, sondern besser durch Zersetzung der correspondirenden Bromverbindung durch Chlorsilber. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Wasser und erscheint aus der syrupdicken Lösung in grofsen, farblosen, aus flachen Säulen oder Tafeln zusammengesetzten Krystallaggregaten. Diese schmelzen bei etwa 95° im Krystallwasser (1 Mol.), welches sie erst bei 130 bis 135° unter schwacher Bräunung völlig abgeben. Der wasserfreie Körper schmilzt bei 135° (uncorrigirt), ist äufserst hygroskopisch und erscheint bei völliger Abwesenheit von Wasser aus Chloroform in grofsen, farblosen, vierseitigen Prismen des *Additionsproductes* mit 1 Mol. Chloroform. Die Krystalle schmelzen bei 79° und verlieren das Chloroform erst bei 110 bis 115° vollständig. — Um an die vorstehend beschriebenen *Halogenpropylderivate* des Chinolins *Halogene* zu addiren, operirt man am besten in Chloroformlösung. Gewöhnlich trennt sich dabei die Flüssigkeit, sobald die erforderliche Menge Halogen eingetragen worden ist, in zwei Schichten. Die obere Schicht ist wesentlich Chloroform, die untere, fast syrupdicke, vorwiegend das *Halogenadditionsproduct*. Beim Verdunsten des Chloroforms resultiren die Producte meistens in schönen Krystallen. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, schwer in Aether, Alkohol (ausgenommen die jodirten), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit

den drei letzteren zerfliefsen sie indessen zu einem Syrup. Einige der Körper sind in heifser Salzsäure löslich. — *Propylbromidchinolindibromid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . Br_2$, stellt sehr schöne, glänzende, granatrothe Krystalle des triklinen Systemes vor. Es schmilzt bei 93° (uncorrigirt) und läfst sich auch in wässeriger oder alkoholischer Flüssigkeit darstellen. Bei Anwendung des zuletzt erwähnten Lösungsmittels ergiebt sich der Körper sofort in orangerothen Blättchen. Derselbe liefert mit Platinchlorid nicht das entsprechende *Chloroplatinat*, sondern unter Abspaltung des addirten Broms [1]) das einfache Platindoppelsalz. — *Propylbromidchinolindijodid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_2$, läfst sich am besten erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Brompropylates mit einer ätherischen Auflösung von 1 Mol. Jod von solcher Verdünnung, dafs nicht sofort eine Fällung erfolgt. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Dijodid in braunen, metallglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 60° (uncorrigirt) ab. — *Propylbromidchinolindichlorid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . Cl_2$, bildet sich beim Einleiten von trockenem Chlorgas in eine Chloroformlösung des Brompropylates. Es hinterbleibt beim Verdunsten der syrupösen Fällung in kleinen, schwefelgelben, bei etwa 60° schmelzenden Blättchen. Der Körper ist weniger beständig als die entsprechenden Dibrom- und Dijodadditionsproducte, indem er sehr leicht Halogen verliert. Vielleicht hat der beschriebene Körper, statt der obigen, die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Cl . BrCl$. Dafür spricht der Umstand, dafs die Verbindung unter Umständen, so beim Erwärmen mit Alkohol, neben Propylbromidchinolindibromid auch Propylchloridchinolin liefert. — *Propylbromidchinolintetrajodid*, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_4$, wird bei der directen Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol. Jod auf 1 Mol. des Brompropylates gebildet. Es hinterbleibt beim Verdunsten des Chloroforms als Krystallmasse. Diese wird mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen, bis alles freie Jod entfernt ist, wodurch sich feine, fast schwarze, grün reflectirende Nadeln vom Schmelzpunkt

---

[1]) Vgl. Ostermayer, JB. f. 1885, 956 über das Verhalten von Chlorjodchlormethylaten von Chinolinderivaten gegen Platinchlorid.

49° (uncorrigirt) ergeben. — *Propyljodidchinolindibromid*, C_9H_7N $.C_3H_7J.Br_2$, bildet orangerothe, trikline, bei 77° (uncorrigirt) schmelzende Tafeln. — *Propyljodidchinolindijodid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_2$, stellt glänzende, sehr dünne Prismen und Flitter von dunkelbronzebrauner Farbe vor, welche relativ sehr beständig sind und bei 62° (uncorrigirt) schmelzen. — *Propyljodidchinolindichlorid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_2$, entsteht, wenn in die Chloroformlösung des Jodpropylates nur so lange Chlor eingeleitet wird, bis eben ein bleibender Niederschlag auftritt. Das Filtrat giebt durch Verdunsten glänzende, schwefelgelbe, ziemlich beständige und bei 87° (uncorrigirt) schmelzende Nadeln. — Das Propyljodidchinolin addirt viel leichter als das entsprechende Bromid und Chlorid 4 Atome Halogen. Eine der unbeständigsten unter den so resultirenden Verbindungen ist das *Propyljodidchinolintetrabromid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Br_4$, welches nur derart erhalten werden kann, dafs man eine Lösung von 1 Mol. des Jodpropylats und 2 Mol. Brom in wenig Chloroform mit Aether fällt. Es resultirte der Körper dann als orangerothes, an der Luft dauernd Brom abgebendes Pulver vom Schmelzpunkt 48 bis 58°. — *Propyljodidchinolintetrajodid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.J_4$, ist ziemlich beständig. Es krystallisirt in schönen Täfelchen vom Schmelzpunkt 50° (uncorrigirt), die in Farbe und Glanz dem Jod sehr ähneln. — *Propyljodidchinolintetrachlorid*, $C_9H_7N.C_3H_7J.Cl_4$, fällt beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Jodpropylats in schwefelgelben, verfilzten, feinen, bei 144 bis 145° schmelzenden Nädelchen aus. Derselbe Körper entsteht auch beim Behandeln des Propylchloridchinolins mit einer salzsauren Lösung von Jodtrichlorid. Hiernach käme dem Additionsproducte wahrscheinlich nicht die obige, sondern die Formel $C_9H_7N.C_3H_7Cl.JCl_3$ eines *Propylchloridchinolinjodtrichlorides* zu. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht die Substanz in *Propylchloridchinolin* über. — Im Allgemeinen scheinen in den Additionsverbindungen der Alkylhalogenchinoline mit anderen Halogenen die Halogenatome leicht gegen einander austauschbar zu sein. So ergiebt beispielsweise *Propylbromidchinolin* mit salzsaurer Jodtrichloridlösung leicht obiges Propyljodidchinolintetrachlorid. Letzteres verliert an der Luft

leicht Halogen. — *Propylchloridchinolindibromid*, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.Br_2$, stellt eine orangerothe, strahlig-krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 84 bis 85° (uncorrigirt) vor. — *Propylchloridchinolindijodid*, $C_9H_7N.C_3H_7Cl.J_2$, erscheint beim Verdunsten des Chloroforms als eine strahlig-krystallinische Masse, die nach dem Waschen mit Alkohol glänzende, braune Krystallfragmente vom Schmelzpunkt 61 bis 62° darbietet. — *Propylchloridchinolindichlorid* ist eine sehr unbeständige, gelbe Verbindung, deren Isolirung fehlschlug. Beim Verdunsten der Chloroformlösung entweicht der gröfste Theil des addirten Chlors. — *Propylchloridchinolintetrajodid*, welches bei Einwirkung von überschüssigem Jod auf Propylchloridchinolin leicht zu entstehen scheint, liefs sich ebenfalls nicht in reinem Zustande gewinnen, sondern sowohl aus einer Lösung in Chloroform als auch aus einer solchen in Aether und Alkohol nur als dicke ölige Schmiere. Beim Waschen der letzteren mit Schwefelkohlenstoff findet anscheinend bereits Jodverlust statt. — In höherer Temperatur (150 bis 200°) zersetzen sich die hier beschriebenen Verbindungen in der Weise, dafs das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates austritt, während unter partieller Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches, halogenwasserstoffsaures Salz, ein anderer als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. — Bei der eingehend studirten Zersetzung des *Propylbromidchinolindibromids* trat ein neues *Monobromchinolin*, C_9H_6BrN, auf, welches das Brom im Pyridinkerne enthält. Dasselbe ähnelt in seinen meisten Charakteren sehr dem p-Bromchinolin [1]) aus p-Bromanilin.

Die krystallographische Untersuchung des *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïns*, $C_9H_6N(SO_3)C_7H_7.2H_2O$, durch J. Beckenkamp [2]) ist auch an anderer Stelle [3]) mitgetheilt worden.

Ed. Palla [4]) hat eine von Strache [5]) dargestellte *neue* (*Chinolin?*) *Verbindung*, $C_{10}H_7NO_2.CH_3J.H_2O$, krystallographisch unter-

---

[1]) JB. f. 1882, 1074 (La Coste). — [2]) Steglitz, dieser JB.: Sulfosäuren der aromat. Reihe. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 159. — [4]) Zeitschrift Kryst. 12, 63. — [5]) ? ? Im JB. nicht zu finden. (*B.*)

sucht. Die gelbrothen, langgestreckten und tafelförmigen Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme an. $a:b:c$ ist $= 0,5879 : 1 : 1,0552$; $\beta = 108^{\circ} 32'$. Von Flächen wurden beobachtet: (100) $\infty P \infty$, (001) $0P$, $(\bar{7}30)$ $\infty P \frac{7}{3}$, $(\bar{1}31)$ $3P3$ und $(12\bar{1})$ $2P2$. Die Fundamentalwinkel sind: (100) : (001) $= 71^{\circ} 28'$; (100) : $(\bar{1}31)$ $= 115^{\circ} 09'$ und (001) : $(\bar{1}31) = 82^{\circ} 55'$.

F. A. Flückiger[1]) machte eine Notiz über das *Thallin* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*, *Tetrahydro-p-chinanisol*), $C_9H_{10}N(OCH_3)$, von Skraup[2]), welches durch Erhitzen von *Nitro-* und *Amido-p-chinanisol* mit Glycerin und Schwefelsäure auf 155° entsteht. Das *weinsaure Salz*, $C_9H_{10}N(OCH_3).C_4H_6O_6$, löst sich bei 15° in 10 Thln. Wasser, das nicht gut krystallisirende *saure Sulfat*, $[C_9H_{10}N(OCH_3)]_2.H_2SO_4.2H_2O$, schon in 5 Thln. Wasser. Das Thallin läfst sich aus wässeriger, alkalischer Lösung mit Aether oder Chloroform ausschütteln. Die Lösungen des Thallins färben sich rasch braun. Die Base liefert bei längerem Erhitzen im Wasserbade einen scharf riechenden, dunklen Theer. Eisenchlorid erzeugt in wässerigen Auflösungen des Thallins eine grüne Färbung[2]), selbst wenn der Gehalt an letzterem nur 1 : 150000 beträgt.

Th. Liweh[3]) hat die Krystallformen des *Thallins* (*Tetrahydro-p-methyloxychinolin*), $C_9H_{10}N(OCH_3)$, von Skraup[4]) und seines *Tartrates*, $C_9H_{10}N(OCH_3).C_4H_6O_6$, bestimmt. Beide krystallisiren im rhombischen Systeme. — Beim Thallin ist $a:b:c = 0,9412 : 1 : 1,0307$. Die braunen Krystalle aus Wasser haben vollkommen sphenoïdischen Habitus und scheinen von $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ begrenzt zu sein, während in Wahrheit die Combination $\bar{P}\infty$ (101), $\check{P}\infty$ (011) vorliegt und zwar in hemimorpher Ausbildung. Die Fundamentalwinkel sind: (011) : $(0\bar{1}1) = 91^{\circ} 44'$ und (101) : $(\bar{1}01) = 94^{\circ} 32'$. Die Doppelbrechung ist negativ. — Beim Tartrate war $a:b:c = 0,4843 : 1 : 1,5438$. Die braunen Kry-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 157. — [2]) JB. f. 1885, 1248. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 155. — [4]) JB. f. 1885, 1248 (Tetrahydro-p-chinanisol).

stalle zeigten sich tafelförmig durch Vorwalten von $0P$ (001), und hatten die Form $0P$ (001), $\bar{P}\infty$ (101) und $\check{P}\infty$ (011). Die Fundamentalwinkel ergaben sich zu (001) : (101) = 72° 35′ und (001) : (011) = 57° 04′. Das Makropinakoïd bildet die Ebene der optischen Axen. Die Doppelbrechung ist positiv.

L. Knorr und C. Klotz[1]) führten Reductionsversuche mit *Oxylepidin*, $C_{10}H_9NO$, und *Methyllepidon*, $C_{11}H_{11}NO$[2]), aus. In saurer Lösung erfolgte keine Einwirkung, während alkalische Reductionsmittel (Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol) leicht reagirten. Bei Anwendung des Amalgams in der Kälte entstanden bei hoher Temperatur schmelzende, schwach basische Körper $(C_{10}H_{10}NO)_2$ resp. $(C_{11}H_{12}NO)_2$, die durch Vereinigung zweier Chinolinkerne gebildet worden sind und 1 At. Wasserstoff mehr enthalten als die Ausgangsproducte. — Wendet man Natrium und siedenden Alkohol (10 Thle.) an, so ist die Einwirkung viel heftiger. Es entstehen alsdann aus Oxylepidin, Methyllepidon und Carbostyril., bezw. *Tetrahydrolepidin*, *Methyltetrahydrolepidin* und *Tetrahydrochinolin*. Bei der Reduction des Oxylepidins liefs sich ferner noch ein *Zwischenproduct* (*Dihydrooxylepidin*), $C_{10}H_{11}NO$, gewinnen. — Wird eine alkoholische Lösung von Oxylepidin mit überschüssigem Natriumamalgam geschüttelt, so scheidet sich bald eine flockige, weifse *Substanz*, $(C_{10}H_{10}NO)_2$, aus, die in Wasser, Alkohol und Alkalien unlöslich ist und aus starker Essigsäure in feinen, bei 280° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Saure Eigenschaften zeigt der Körper nicht. Er ist ein *Dichinolylderivat*. — Trägt man in eine siedende Lösung von Oxylepidin in 10 Thln. Alkohol nach und nach so viel Natrium ein, als sich in dem Alkohol lösen kann, verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol und destillirt mit Dampf, so geht *Tetrahydrolepidin*, $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH-]$, als farbloses Oel über. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd und dem Destilliren über Natrium bildet die Substanz ein farbloses, stark lichtbrechendes, stechend riechendes Oel vom Siedepunkt 250

---

[1]) Ber. 1886, 3299. — [2]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Knorr, synthetische Versuche mit Acetessigäther).

bis 253° (740 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Das gleiche Product ergab sich durch Reduction des *Lepidins* mit Zinn und Salzsäure. Aus dem alkalischen Rückstande von der obigen Destillation des Tetrahydrolepidins mit Wasserdampf schied sich in Nadeln vom Schmelzpunkt 101° ein *Dihydrooxylepidin*, $C_{10}H_{11}NO$, aus, das sich nicht in Alkalien, schwer in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, Aether und Chloroform löste. Diese Verbindung hat schwach basischen Charakter. Die *Salze* dissociiren mit Wasser. Salpetrige Säure wirkt darauf in der Kälte nicht ein und erzeugt in der Wärme eine noch zu untersuchende *Säure*. — Das bei der Reduction des *Methyllepidons* in kalter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam entstehende Product [1]) vom Schmelzpunkt 268° ist ein *Dichinolylderivat*, $(C_{11}H_{12}NO)_2$. Es gleicht im Verhalten dem obigen, aus Oxylepidin gewonnenen Körper $(C_{10}H_{10}NO)_2$. Verdünnte Säuren, Wasser und Alkalien nehmen es nicht auf. Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es durch Wasser abgeschieden. — Das analog dem Tetrahydrolepidin aus Methyllepidon glatt zu gewinnende *Dimethyltetrahydrochinolin* (*Methyltetrahydrolepidin*), $C_6H_4=[-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-N(CH_3)-]$, siedet bei etwa 255° (757 mm Druck, Thermometer ganz im Dampf). Der im Wasserstoffstrome frisch destillirte Körper ist farblos, wird aber an der Luft rasch braun. Das *Chloroplatinat* ist gelb, das ölige *Nitrosoderivat* orangeroth. Dieselbe Base liefs sich durch Reduction des *Jodmethylats* des Lepidins mit Zinn und Salzsäure erhalten.

C. Beyer [2]) veröffentlichte eine Abhandlung über *α-γ-Dimethylchinolin* [3]), sowie über die Synthese des *Cincholepidins* [4]) und *γ-Phenylchinaldins*. — Als *salzsaures Anilin* mit *Aceton* und Nitrobenzol in geschlossenen Röhren mehrere Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, nach Wasserzusatz direct mit Dampf destillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit Alkali wiederum mit Wasserdampf destillirt wurde, ging neben Anilin das α-γ-Dimethylchinolin,

---

[1]) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Knorr, synthetische Versuche mit Acetessigäther). — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 393. — [3]) JB. f. 1885, 986, 987, 989. — [4]) Daselbst, S. 987.

$C_{11}H_{11}N$ [1]), über. Der Zusatz des Nitrobenzols kann übrigens bei der Darstellung dieser Base auch unterlassen werden, wenn man überschüssige, concentrirte Salzsäure anwendet und nur im Wasserbade erhitzt. Dabei tritt Chlormethyl auf. Wird dagegen ohne Zusatz von Salzsäure im Autoclaven gearbeitet, so resultirt ein gesättigter *Kohlenwasserstoff* statt des Chlormethyls. Das α-γ-Dimethylchinolin entsteht auch, wenn man in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von *Aldehyd* und reinem *Aceton* trockenes Salzsäuregas einleitet und das Product bei 100° auf *salzsaures Anilin* einwirken läfst. In letzterem Falle resultirt eine gute Ausbeute an α-γ-Dimethylchinolin, ohne dafs gasförmige Nebenproducte auftreten. Ganz reines Aceton giebt für sich allein mit salzsaurem Anilin bei 100° keine Spur einer Chinolinbase, ebensowenig *Mesityloxyd* mit salzsaurem Anilin bei 100°. Dagegen liefert reines Mesityloxyd unter Druck und bei 180 bis 200° mit salzsaurem Anilin in kleiner Menge α-γ-Dimethylchinolin, ebenso wie dies reines Aceton thut [2]). — Zur Darstellung des *α-γ-Dimethylchinolins*, C_6H_4=[–C(CH_3)=CH–C(CH_3)=N–], leitet man zweckmäfsig in ein Gemisch von Paraldehyd (120 g) und Aceton (200 g) trockenes Salzsäuregas unter Kühlen bis zur Sättigung ein und läfst einen oder zwei Tage stehen. Sodann wird allmählich eine Lösung von Anilin (200 g) in concentrirter Salzsäure (400 g) hinzugefügt, mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, mit Wasser und Dampf destillirt und der Rückstand mit Alkali und Wasserdampf behandelt. Das bei letzterer Operation übergehende Oel wird mit festem Aetzkali getrocknet und dann fractionirt destillirt. Bei etwa 180° geht Anilin und bei etwa 265° das α-γ-Dimethylchinolin über. Letzteres wird zur Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit überschüssigem Kaliumdichromat gekocht. Aus dem Filtrat krystallisirt alsdann das Dichromat (siehe unten) beim Erkalten heraus, welches mit Alkali zersetzt wird, um die freie Base zu erhalten. Man kann auch, statt fractionirt zu destilliren, die mit Dampf übergetriebene Base aus heifser, alkoholischer Lösung durch Pikrinsäure aus-

---

[1]) JB. f. 1885, 986, 987, 989. — [2]) Daselbst, S. 987, 989.

fällen, den Niederschlag mit heifser Natronlauge zerlegen und die Base mit Wasserdampf übertreiben, um diese sofort rein zu haben. Das α-γ-Dimethylchinolin siedet bei 264 bis 265° (uncorr.) und hat bei 15° das spec. Gewicht 1,0611. Es ist gegen salpetrige Säure völlig indifferent. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ [1]), wird aus einer salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid in kleinen, fast weifsen Nädelchen gefällt. Aus verdünnter, siedender Salzsäure erscheint es in kleinen, röthlich fleischfarbigen, wasserfreien oder in röthlichgelben, glänzenden, krystallwasserhaltigen Nadeln. Das Salz schmilzt bei 229°. Das *Pikrat* [1]) erscheint aus kochendem Alkohol, der es schwer löst, in hübschen Nadeln, aus Aceton, welches es leichter aufnimmt, in flachen, glänzenden Nadeln. Der Zersetzungs- und der Schmelzpunkt des Salzes liegen nahe bei einander, derart, dafs man bei schnellem oder langsamem Erhitzen verschiedene Schmelzpunkte findet. Erfolgt das Erhitzen ziemlich rasch, so ergiebt sich der Schmelzpunkt 190°. Zur Darstellung des *Dichromats*, $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2Cr_2O_7$ [1]), fällt man eine schwefelsaure Lösung der Base mit Kaliumdichromat. Die ausfallenden kleinen gelben Nadeln werden am Lichte mifsfarbig, braun und schmelzen unter Zersetzung bei 172°. Das *Chlorzinkdoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.ZnCl_2$, ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und erscheint daraus in prachtvollen, farblosen, langen Nadeln. Es enthält Wasser, das bei 110° entweicht, und schmilzt bei 200° noch nicht. Zur Darstellung des *Disulfats*, $C_{11}H_{11}N.H_2SO_4$ [2]), löst man die Base in möglichst wenig, mäfsig verdünnter Schwefelsäure, wobei das wasserfreie Salz bald in Nädelchen ausfällt. Aus verdünnter Lösung erscheint letzteres beim Verdunsten in schönen, grofsen Prismen, aus heifsem Alkohol in feinen, langen Nadeln. — Gleichmolekulare Mengen von α-γ-Dimethylchinolin und Jodmethyl liefern in ätherischer Lösung bei einigem Stehen gelbe Nadeln des *Jodmethylats*, $C_{11}H_{11}N.CH_3J$, welches sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löst und bei 225 bis 226° schmilzt. Beim Eintragen des Jodmethylats in ver-

---

[1]) JB. f. 1885, 986. — [2]) JB. f. 1885, 988.

dünnte Natronlauge wird zunächst ein Oel abgeschieden, welches sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft in eine feste dunkelmetallglänzende Masse verwandelt. Letztere löst sich in Alkohol mit schön violettblauer Farbe. Die Lösung färbt Seide und Wolle intensiv violettblau, aber schon schwache Säuren zerstören diese Färbung. Jedenfalls lag eine dem *Cyanin* ähnliche *Verbindung* vor. Das durch mehrstündiges Erhitzen von je 1 Mol. α-γ-Dimethylchinolin und Jodäthyl in ätherischer Lösung im Rohre auf 100° entstehende *Jodäthylat*, $C_{11}H_{11}N.C_2H_5J$, scheidet sich beim Erkalten in langen, strohgelben Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, welcher sie ziemlich leicht aufnahm, schmolz die Substanz bei 214°. Auch das Jodäthylat liefert einen *cyaninartigen Körper*. — Als Phtalsäureanhydrid (2 Mol.) mit α-γ-Dimethylchinolin und etwas Chlorzink mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde, trat nur die Hälfte des Phtalsäureanhydrids in Reaction. Das Reactionsproduct wurde bei 100° in concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung langsam in kaltes Wasser eingegossen und die ausfallenden schmutziggelben Flocken der Reihe nach aus Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die so resultirenden, schönen, gelbrothen, bei 237 bis 238° schmelzenden Nadeln des *Phtalons*, $C_{11}H_9N[C_6H_4(CO)_2]$, lösen sich ziemlich schwer in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Chloroform. Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines werthvollen, gelben *Farbstoffes*. — Um die *Monosulfosäure*, $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$, des α-γ-Dimethylchinolins zu gewinnen, tröpfelt man die Base langsam in 3 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erhitzt die resultirende Lösung (mehrere Stunden) auf 100 bis 130°, bis eine Probe durch Alkali nicht mehr gefällt wird. Sodann wird in 3 bis 4 Vol. kaltes Wasser gegossen, worauf sich beim Erkalten die Hauptmenge der Sulfosäure krystallinisch abscheidet. Der Rest wird durch Neutralisiren der Mutterlauge mit Aetzbaryt, genaues Fällen des Baryums aus der heifs filtrirten Lösung durch Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrates auf ein geringes Volumen krystallisirt erhalten. Die reine Sulfosäure bildet weifse, rhombische Tafeln oder flache Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen, sowie inten-

siv und nachhaltig bitter schmecken. Die *Salze* sind fast alle leicht löslich. Das *Baryumsalz* krystallisirt in Warzen von feinen Nädelchen, das *Calciumsalz* in kleinen Nadeln. Das *Kaliumsalz* bildet eine weifse Krystallmasse. Essigsaures Kupfer erzeugt nur in der siedenden Lösung der Säure einen grünlichen, pulverigen Niederschlag. *Dimethyloxychinolin*, $C_{11}H_{10}(OH)N$, entsteht, wenn man langsam die Sulfosäure in 6 Thle. geschmolzenes Natron (mit wenig Wasser) einträgt. Dabei wird ein Harz abgeschieden und es ergiebt sich eine grünliche Schmelze. Man unterbricht das Erhitzen, sobald chinolinartig riechende Dämpfe auftreten, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, übersättigt das Filtrat mit Soda und destillirt mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten ein Oel hinterläfst. Dieses erstarrt zu radial angeordneten grünen Nadeln, hat einen theils phenol-, theils chinolinartigen Geruch, löst sich in Alkalien wie in Säuren und schmilzt bei 44°. Wasser nimmt diese Oxybase schwer, Alkohol und Aether leicht auf. Das aus wässeriger Flüssigkeit gefällte *Chloroplatinat*, $[C_{11}H_{10}(OH)N.HCl]_2.PtCl_4.2H_2O$, bildet gelbe Nädelchen. — Bei der Oxydation des *α-γ-Dimethylchinolins* (12 g), nach dem Lösen des letzteren in Wasser (80 g) und concentrirter Schwefelsäure, mit einem allmählich zugesetzten Gemische von Chromsäure (60 g), Wasser (100 g) und concentrirter Schwefelsäure (92 g), wobei sich zunächst das Chromat der Base in lockeren Nädelchen abscheidet, in der Siedehitze (acht Stunden) entstand *Lepidinmonocarbonsäure*, $C_9H_5N(CH_3)CO_2H$ [1]). Zur Isolirung der letzteren wurde etwas überschüssige Chromsäure mit schwefliger Säure reducirt, das Chromoxyd durch überschüssiges Ammoniak niedergeschlagen, die Fällung wiederholt mit viel Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und salpetersaures Silber hinzugefügt. Es fiel dann das schwer lösliche *Silbersalz* (siehe unten) aus, welches man mit Wasser und Schwefelwasserstoff zersetzte. Das Filtrat wurde verdampft

[1]) JB. f. 1885, 989.

und der Krystallrückstand wiederholt aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die so resultirende reine Lepidinmonocarbonsäure ist wasserfrei, schmilzt bei 240° und zerfällt wenig oberhalb dieser Temperatur in Chinaldin und Kohlensäure. Die Säure löst sich viel leichter in heifsem als in kaltem Wasser. Die Lösung hat einen zuerst sauren, dann stark bitteren Geschmack. Verdünnte Mineralsäuren nehmen sie leicht auf. Aus der concentrirten Lösung in Salzsäure fällt Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Essigsaures Kupfer erzeugt in einer Lösung der Säure einen grünen, amorphen Niederschlag des *Kupfersalzes*. Das *Baryumsalz* krystallisirt in schwer wieder löslichen Nädelchen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt nur ein Theil der Säure unzersetzt. Das *Silbersalz*, $C_9H_5N(CH_3, CO_2Ag)$, krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser als ein Pulver aus, das unter dem Mikroskope weifse Nädelchen aufweist. Es ist lichtbeständig, wasserfrei und löst sich leicht in Ammoniak wie in verdünnter Salpetersäure. Die Säure ist *α-Methylchinolin-γ-monocarbonsäure*, C_6H_4=[–C(CO_2H)=CH–C(CH_3) =N–]. Sie ist identisch mit Böttinger's[1]) *Aniluvitoninsäure*, welche aber 1 Mol. Krystallwasser enthalten haben soll. Pfitzinger erhielt dieselbe Säure neuerdings aus *Isatinsäure* und *Aceton*. — Bei der Oxydation des *α-γ-Dimethylchinolins* mit übermangansaurem Kalium in alkoholischer Flüssigkeit resultirte eine sehr leicht in Wasser lösliche, syrupöse *Pyridincarbonsäure*, die seither nicht rein erhalten werden konnte. Bei der Oxydation der obigen α-γ-Dimethylchinolinmonosulfosäure entstanden neben viel Oxalsäure Spuren einer *Pyridincarbonsäure*. — Derselbe erhielt in schlechter Ausbeute das *Cincholepidin* oder *γ-Methylchinolin*, C_6H_4=[–C(CH_3)=CH–CH=N–][2]), indem Er in ein Gemisch von *Methylal* (30 g) mit *Aceton* (30 g) in der Kälte Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitete, nach Zusatz von *Anilin* (30 g) in concentrirter Salzsäure (70 g) mehrere Stunden im Wasserbade erwärmte, später Wasser und Alkali zusetzte, mit Wasserdampf

---

[1]) JB. f. 1881, 834; f. 1883, 1219. — [2]) JB. f. 1855, 550; f. 1880, 950; f. 1882, 1112; f. 1885, 987.

destillirte, das übergegangene Oel in Aether löste, die filtrirte Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure fällte, den gewaschenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge zersetzte, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufnahm, diese Lösung mit festem Aetzkali trocknete und verdunstete. — Wenn man *Acetaldehyd* (1 Mol.) mit *Acetophenon* (1 Mol.) mischt, Salzsäuregas unter Kühlen mit Wasser von aufsen und bis zur Sättigung einleitet, eine Lösung von *Anilin* (1 Mol.) in 2 Thln. concentrirter Salzsäure hinzufügt und mehrere Stunden im Wasser- oder Sandbade erhitzt, so entsteht *γ-Phenylchinaldin*, C_6H_4=[–C(C_6H_5)=CH–C(CH_3)=N–] [1]. Zur Isolirung des letzteren wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgezogen, die rückständige Lösung mit Alkali und Dampf destillirt, der Rückstand in viel überschüssiger, verdünnter Salzsäure gelöst, das Filtrat mit Ferrocyankalium gefällt, der hellgelbe Niederschlag mit Natronlauge zersetzt, die Lösung mit Aether geschüttelt, bis sich zwei klare Schichten bilden, die Aetherlösung verdunstet, der Rückstand in überschüssiger Salzsäure gelöst, salpetrigsaures Kalium hinzugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, gekocht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether extrahirt und dessen Verdunstungsrückstand in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von Nadeln des *Sulfates* des γ-Phenylchinaldins. Dieses Salz erscheint aus Wasser in hübschen, langen, schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge, Aufnehmen der öligen Base in Aether und Verdunstenlassen dieser Lösung resultirt das γ-Phenylchinaldin als ein Oel, welches im Vacuum rasch erstarrt (rhombische Tafeln?), bei 98 bis 99° schmilzt, sich in verdünnten Säuren mit schön blauer Fluorescenz, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Das *Dichromat* ergiebt sich als ein rasch zu Nadeln erstarrendes gelbes Oel, welches aus Wasser in langen, gelben Nadeln erscheint. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, ist ein gelber, pulveriger Niederschlag, der sich schwer in siedendem, schwach salzsäurehaltigem

[1]) Königs u. Geigy, JB. f. 1885, 1643.

Wasser löst und beim Erkalten als gelbrothes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 225° wieder abgeschieden wird. — Nach Beyer verlaufen die Synthesen der drei hier besprochenen Chinolinbasen im Sinne der folgenden Gleichungen: HCHO (Formaldehyd) + CH_3COCH_3 (Aceton) = CH_2=CH–CO–CH_3 (Methylaceton) + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + CH_3–CO–CH=CH_2 = C_6H_4 =[–C(CH_3)=CH–CH=N–] (Cincholepidin) + H_2O + H_2; ferner CH_3CHO (Acetaldehyd) + CH_3COCH_3 (Aceton) = CH_3CH=CH –CO–CH_3 (Aethylidenaceton) + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + CH_3–CO–CH =CH(CH_3) = C_6H_4=[–C(CH_3)=CH–C(CH_3)=N–] (Dimethylchinolin) + H_2O + H_2; endlich CH_3CHO (Acetaldehyd) + $CH_3COC_6H_5$ (Acetophenon) = CH_3CH=CH–COC_6H_5 (Aethylidenacetophenon) + H_2O und $C_6H_5NH_2$ + C_6H_5CO–CH=CH(CH_3) = C_6H_4= [–C(C_6H_5)=CH–C(CH_3)=N–] (γ-Phenylchinaldin) + H_2O + H_2.

L. Reher[1]) hat α- und *γ-Aethylchinolin* dargestellt, indem Er *Chinolinjodäthylat* zwei Stunden hindurch auf 280 bis 290° erhitzte. Das mit Salzsäure versetzte harzige Reactionsproduct liefs bei der Destillation mit Wasserdampf wenig eines Gemisches von *Kohlenwasserstoffen* übergehen, unter welchen sich anscheinend *Naphtalin* vorfand. Der Destillationsrückstand lieferte mit Kalilauge und Dampf ein Gemisch der beiden Aethylchinoline. Dasselbe wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und fractionirt destillirt. Die von 240 bis 280° siedende Hauptfraction enthielt die beiden Aethylchinoline neben wenig Chinolin, welches letztere leicht entfernt werden konnte. Nach sehr häufiger Rectification resultirten zwei bei 255 bis 260° resp. 270 bis 275° siedende Fractionen in geringer Menge. — Die erstere stellte das *α-Aethylchinolin*, $C_9H_6(C_2H_5)N$, vor. Dasselbe ist sehr hygroskopisch. Es bildete eine farblose, chinolinartig riechende, schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit, die in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether nur zähflüssig wurde. Das *Chlorhydrat* und das *Nitrat* krystallisiren schwer. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser und zerfliefsen

[1]) Ber. 1886, 2995.

schnell an der Luft. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_{11}H_{11}N . HCl . HgCl_2$, erscheint aus heifsem Wasser oder Alkohol in langen, feinen, weifsen, bei 118° schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus fast concentrirter Salzsäure in derben, unter Zersetzung bei 190° schmelzenden Tafeln. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{11}N . HCl . (AuCl_3)_2$, erscheint aus heifser, concentrirter Salzsäure in schönen, canariengelben, bei 142° schmelzenden Nadeln. Das *Zinnchlorürdoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . SnCl_2 . 2 H_2O$, krystallisirt aus wenig verdünnter Salzsäure in weifsen Drusen. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, fällt aus heifsem Wasser oder Alkohol in prachtvollen, langen, gelben, bei 146 bis 147° schmelzenden Nadeln aus. Das *Chromat* und das *Zinkdoppelsalz* resultirten als schwer lösliche, rothe Tropfen, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrten. Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferte das α-Aethylchinolin, wie zu erwarten war, die Chinaldinsäure. Durch Reduction entstand *Tetrahydro-α-äthylchinolin*, $C_{11}H_{15}N$. Hierfür wurde α-Aethylchinolin mit Zinn und Salzsäure sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliefs beim Verdunsten die flüssige Hydrobase, welche bei 259 bis 263° siedete. Ihr *Chlorhydrat* bildet in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche, weifse Nadeln, die luftbeständig sind. Das *Chloroplatinat* fällt als braunrother, amorpher Niederschlag aus. Das *Chromat* wird als dunkle Fällung erhalten. Das *Quecksilberchlorid*- und das *Zinkchloriddoppelsalz* sind ölig. Kaliumnitrit veranlafst zunächst eine purpurrothe Färbung und dann Ausscheidung einer braunrothen, flüssigen, allmählich erstarrenden *Nitrosoverbindung*. Eisenchlorid giebt in den Lösungen der Salze der Hydrobase eine blutrothe Färbung. — Die oben erwähnte, bei 270 bis 275° siedende Fraction war der Hauptmenge nach *γ-Aethylchinolin*, $C_9H_6(C_2H_5)N$, neben wenig *Diäthylchinolin*, $C_9H_5(C_2H_5)_2N$. Das γ-Aethylchinolin gleicht in seinen äufseren Eigenschaften völlig der α-Base. Das Nämliche gilt von den respectiven *Salzen*. Das *salzsaure γ-Aethylchinolin* löst sich

sehr leicht in Wasser und ist zerfliefslich an der Luft. Es stellt weifse Krystalle vor. Das ebenfalls leicht lösliche *Nitrat*, $C_{11}H_{11}N . HNO_3$, erscheint aus wenig Alkohol in weifsen, sich leicht bräunenden, aber luftbeständigen Nadeln vom Schmelzpunkt 115,5°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_{11}H_{11}N . HCl . HgCl_2$, ist in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildet weifse, bei 154° schmelzende Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $(C_{11}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, fällt aus wässeriger Flüssigkeit als körnige Krystallmasse aus und erscheint aus heifser, concentrirter Salzsäure in schönen, braunen, bei 204° unter Zersetzung schmelzenden, wasserfreien Blättern. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{11}N . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in langen, gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 178 bis 180° schmelzen. Das *Chloraurat*, $C_{11}H_{11}N . HCl . (AuCl_3)_2$, resultirt aus heifser, concentrirter Salzsäure in gelben, feinen Nadeln. Das durch Erhitzen der Base (1 Mol.) mit Jodmethyl (1 Mol.) auf 100° erhaltene *Jodmethylat* bildet gelbe, bei 149° schmelzende Krystalle. Das *Chromat* ergab sich als schweres, nicht erstarrendes Oel. Bei der Oxydation des γ-Aethylchinolins mit Chromsäure entstand, entsprechend der angenommenen Constitution der Base, Cinchoninsäure (Schmelzpunkt 249 bis 250°). Das aus dem γ-Aethylchinolin nach dem für die α-Base angegebenen Verfahren gewonnene Reductionsproduct siedete bei 271 bis 275°. Das *Chlorhydrat* dieser *Hydrobase* war nicht krystallisirt zu erhalten. Platinchlorid erzeugte in seiner Lösung einen braunen, amorphen Niederschlag. Die *Nitrosoverbindung* ergab sich als dunkelrothes Oel. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Salze des *γ-Aethylchinolins* blutroth. Eine *Monosulfosäure*, $C_{11}H_{10}(SO_3H)N$, des letzteren entstand durch (10 stündiges) Erhitzen der Base mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 260°, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Kalilauge nicht mehr gefällt wurde. Man giefst darauf in viel Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryum, dampft ein. fällt das Baryum genau mit Schwefelsäure aus und filtrirt in der Hitze. Aus dem Filtrate schied sich die Sulfosäure als weifses, feines, krystallinisches Pulver aus, welches bei 315° noch

nicht schmolz. Die Säure löst sich nicht in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Aus letzterem krystallisirt sie in feinen, glänzenden Nadeln. Das *Baryum*-, *Calcium*- und *Silbersalz* bilden feine, weifse Krystalle. — In der oberhalb 280° siedenden Fraction des aus *Chinolinjodäthylat* erhaltenen Basengemisches liefs sich mit Hülfe des *Quecksilberchloriddoppelsalzes*, $C_9H_5(C_2H_5)_2N . HCl . HgCl_2$, noch ein *Diäthylchinolin* nachweisen. Dieses Salz bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, weiche, bei 116° schmelzende Krystalle.

J. Levin und P. Riehm[1]) haben durch Einwirkung von reinem *Aceton* (Siedepunkt 56,5°) auf *m-Xylidin* als Hauptproduct (30 Proc. der theoretischen Ausbeute) ein *Tetramethylchinolin*, $(CH_3)_2C_6H_2=[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-]$, erhalten, welches nach der Gleichung $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2 + 2CH_3COCH_3 = (CH_3)_2C_6H_2 =[-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=N-] + 2H_2O + CH_4$ entsteht. Die Base ist fest, löst sich leicht in Aether und erscheint aus solchem in weifsen, wohl ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen. Sie schmilzt bei 84° und siedet unzersetzt bei 284 bis 285° (uncorrigirt). Ihr Geruch ist ein angenehm aromatischer. Die *Salze* zeigen die charakteristischen, allgemeinen Eigenschaften der Chinolinderivate, namentlich starke Fluorescenz in den Lösungen und stark bitteren Geschmack. Das *saure Sulfat*, $C_{13}H_{15}N . H_2SO_4$, krystallisirt in langen, feinen, weifsen Nadeln, welche sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Aus letzterer Lösung wird das Salz durch Ueberschichten mit Aether in Krystallen erhalten. Dasselbe ist wasserfrei, zersetzt sich theilweise bei 235° und schmilzt bei 243°. Das *saure Chromat*, $(C_{13}H_{15}N)_2 . H_2Cr_2O_7$ (*Pyrochromat*), wird aus der wässerigen Lösung des Sulfats durch Kaliumdichromat gefällt. Es löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser. Aus heifser, wässeriger Lösung resultirt es in langen, feinen, dunkelorangegelben Nadeln. Am Lichte wird das Salz unter schwacher Zersetzung dunkler. Das durch Sublimation gereinigte *Chlorhydrat* bildet weifse, feine, äufserst leicht in Wasser und Alkohol lös-

---

[1]) Ber. 1886, 1394.

liche Nädelchen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{15}N\ .\ HCl)_2\ .\ PtCl_4$, ist ein hellgelber, schwer löslicher Niederschlag.

O. Döbner und W. v. Miller[1]) berichteten über Derivate des *α-Phenylchinolins*[2]). Die Base wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit, unter Bildung von Oxalsäure, nur sehr schwer angegriffen. Wird dagegen das α-Phenylchinolin (5 g) in heifsem Wasser (700 ccm) suspendirt und so lange verdünnte Schwefelsäure langsam hinzugefügt, bis die Base vollständig in Lösung gegangen ist, sodann nach dem Erkalten allmählich übermangansaures Kalium (11 g) in wässeriger Lösung (250 ccm) eingetragen, so erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaction. Die dabei entstehende *Benzoylanthranilsäure* (*Benz-o-amidobenzoësäure*), $C_6H_4(COOH)NHCOC_6H_5$[3]), fällt mit dem Manganoxydniederschlage zu Boden. Man kocht letzteren mit Sodalösung und fällt aus dem Filtrate jene Säure durch Neutralisiren mit Salzsäure aus. Die mit Aether aufgenommene und aus Alkohol umkrystallisirte Benzoylanthranilsäure bildete lange, bei 177° schmelzende Nadeln. Sie wurde durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110° in Benzoësäure und Anthranilsäure übergeführt. Die Oxydation des α-Phenylchinolins verläuft nach der Gleichung $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-CH=CH-]+O_5=C_6H_4(COOH)NHCOC_6H_5 + CO_2$. — Dieselben haben noch einige neue Derivate des α-Phenylchinolins beschrieben. Das *Pikrat*, $C_{15}H_{11}N\ .\ C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus heifser, alkoholischer Lösung in gelben Blättchen ab. Das bei mehrstündigem Erhitzen der Base mit Jodmethyl am Rückflusskühler oder in geschlossenem Rohre im Wasserbade entstehende *Jodmethylat*, $C_{15}H_{11}N\ .\ CH_3J$, erscheint aus Alkohol in orangefarbigen, derben, bei 197° schmelzenden, schwer in Wasser, nicht in Aether löslichen Krystallen. Wird das α-Phenylchinolin drei bis vier Stunden mit Zinn und Salzsäure erwärmt, das Product mit Natronlauge übersättigt, mit Aether extrahirt, dieser Auszug mit Aetzkali getrocknet und verdunstet, so erhält man *Tetrahydro-α-phenylchinolin*, $C_{15}H_{15}N$. Dieses siedet bei

---

1) Ber. 1886, 1194. — 2) JB. f. 1883, 1310, 1326. — 3) JB. f. 1880, 843; f. 1883, 702.

341 bis 344°, stellt ein farbloses, zähes Oel vor und löst sich leicht in Aether, heifsem Alkohol, nicht in Wasser. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{15}N.HCl$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln und löst sich sehr schwer selbst in heifsem Wasser. Das *Platindoppelsalz* ist ein gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wenn man die Hydrobase in Salzsäure löst, so scheidet sich das salzsaure Salz krystallinisch ab. Die Flüssigkeit giebt mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung eine ölige Abscheidung einer *Nitrosoverbindung*, $C_{15}H_{14}N(NO)$. Nach dem Aufnehmen in Aether und Verdunsten des letzteren krystallisirt der Körper auch in der Kälte nicht. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert derselbe die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. — Bei der Darstellung[1]) des α-Phenylchinolins aus Anilin, Zimmtaldehyd und Salzsäure bei 180 bis 200° entsteht in erheblicher Menge als Nebenproduct das *Chlorid* einer *Ammoniumbase*. Dasselbe wird nach Abscheidung des α-Phenylchinolins durch Natronlauge mit Hülfe einer gesättigten Chlornatriumlösung niedergeschlagen. Wenn man das Product in heifsem Wasser löst und nochmals mit Kochsalz ausfällt, so resultirt jenes Chlorid in farblosen Nadeln. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether bildet der Körper feine, lange Nadeln von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}NCl . 2H_2O$, welche im Vacuum über Schwefelsäure das Wasser abgeben. Das Chlorid löst sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether. Ammoniak scheidet selbst in der Siedehitze das Chlor nicht ab. Concentrirte Alkalilaugen zersetzen den Körper unter Verharzung. Aus der heifsen, salzsauren Lösung schlägt Platinchlorid ein krystallinisches, sehr schwer lösliches *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{16}NCl)_2 . PtCl_4$, vom Schmelzpunkt 227 bis 234° nieder. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Chlorids in Wasser das gesammte Chlor aus. Dabei entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes *Nitrat*. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure liefert das Chlorid ein nadelförmiges, schwer lösliches *Sulfat*. Das aus der heifsen Lösung des letzteren durch Kaliumdichromat gefällte beständige *Chromat* kry-

---

[1]) JB. f. 1883, 1326.

stallisirt in feinen Nadeln. Das erwähnte Chlorid ist *α-Phenylchinolinchloräthylat*, $C_{15}H_{11}N . C_2H_5Cl$, denn das aus α-Phenylchinolin und Jodäthyl dargestellte *Jodäthylat*, welches gelbe, bei 195° schmelzende, schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Prismen vorstellt, giebt durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber jenes Chlorid. Wahrscheinlich entsteht jenes Chloräthylat bei der Darstellung des α-Phenylchinolins in Folge einer theilweisen Spaltung des Zimmtaldehyds durch die Salzsäure in Benzaldehyd und Acetaldehyd, welcher letztere durch den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff zu Aethylalkohol reducirt und weiter durch die Salzsäure in Chloräthyl verwandelt wird.

F. Just[1]) publicirte weiter[2]) über Synthesen von *Chinolinderivaten*. Aus dem früher[3]) beschriebenen *α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin* (*α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäure-Aethyläther*), $C_6H_4=[-C(OH)=C(CO_2C_2H_5)-C(C_6H_5)=N-]$, lassen sich leicht weitere Derivate des *α-Phenylchinolins* gewinnen. Bei kurzem Erhitzen jenes Aethers mit heifser, verdünnter Kalilauge entsteht eine klare Lösung, die das Kaliumsalz der *α-Phenyl-γ-oxychinolin-β-monocarbonsäure*[3]) (*α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin*), $C_6H_4=[-C(OH)=C(CO_2H)-C(C_6H_5)=N-]$, enthält und auf Zusatz von Salzsäure die freie Carbonsäure als voluminösen Niederschlag ausfallen läfst. Letzterer läfst sich aus verdünnter Essigsäure krystallisiren. Die Verbindung schmilzt bei 232° und entwickelt in höherer Temperatur Kohlensäure. Sie löst sich fast nicht in kaltem Wasser und Aether, schwer in heifsem Wasser und siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Freie und kohlensaure Alkalien nehmen sie schon in der Kälte leicht auf. Aus den Carbonaten der alkalischen Erden treibt die Säure in der Hitze die Kohlensäure aus und liefert gut charakterisirte Salze. Das *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{10}NO_3)_2Ca . XH_2O$, das *Baryum-* und *Strontiumsalz* bilden zarte, weifse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{16}H_{10}NO_3Ag$, ist ein

---

1) Ber. 1886, 1462. — 2) JB. f. 1885, 952; dieser JB. Seite 901, 905. — 3) JB. f. 1885, 952.

dicker, weifser, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger Niederschlag. In Wasser ist es schwer löslich. Beim Erhitzen desselben im Wasserstoffstrome entstehen glatt Kohlensäure, Silber und *α-Phenyl-γ-oxychinolin*, $C_6H_4=[-C(OH)=CH-C(C_6H_5)=N-]$. Letzteres läfst sich mit gleich gutem Erfolge durch Erhitzen des α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolins mit Salzsäure unter Druck oder durch Erhitzen des α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolins über seinen Schmelzpunkt darstellen. Die Ausbeuten sind fast die theoretischen. Zur Ausführung der ersteren dieser beiden Methoden erhitzt man α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin mit mäfsig starker Salzsäure zwei bis drei Stunden auf etwa 150°, wobei Kohlensäure und Chlormethyl frei werden, und krystallisirt das Reactionsproduct nach dem Absaugen aus Alkohol um. Das sich so ergebende *Chlorhydrat*, $(C_{15}H_{11}NO.HCl)_2.H_2O$, des α-Phenyl-γ-oxychinolins schmilzt unter Zersetzung bei 234°. Die aus dem Salze durch Kochen mit Soda sofort in reinem Zustande resultirende freie Base löst sich nicht in Aether, sehr schwer in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und erscheint aus letzterem in farblosen, bei 253° schmelzenden Blättchen, die bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt destilliren. Die Verbindung besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird sie schon durch Kohlensäure niedergeschlagen. Aus salzsaurer Flüssigkeit fällt Platinchlorid ein schön krystallisirendes *Chloroplatinat*. Um die Base glatt aus dem α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin zu gewinnen, genügt es, erstere zu destilliren oder so lange auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt zu erhitzen, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Bei der Destillation des α-Phenyl-γ-oxychinolins mit Zinkstaub [1]) entsteht *α-Phenylchinolin*, $C_6H_4=[-CH=CH-C(C_6H_5)=N-]$.

W. Königs und J. U. Nef [2]) haben *Py-3-Phenylchinaldinsäure* und *Py-3-Phenylchinolin* aus dem *Py-3-Phenylchinaldin* dargestellt, welches letztere Geigy und Königs [3]) aus o-Amido-

[1]) JB. f. 1885, 952. — [2]) Ber. 1886, 2427. — [3]) JB. f. 1885, 1643; vgl. auch C. Beyer, diesen JB. S. 939 (aus Anilin, Salzsäuregas, Acetophenon u. Paraldehyd).

benzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali erhalten hatten. — Da das Py-3-Phenylchinaldin, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=N-]$, von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung nur schwer angegriffen wird, so wurde es zunächst in das *Phtalon*[1]) übergeführt und dieses oxydirt. Zur Darstellung des Phtalons empfiehlt es sich, 5 Thle. Phenylchinaldin mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 1 Thl. Chlorzink sechs bis acht Stunden auf 150 bis 160° zu erhitzen, das Product in warmer, concentrirter Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung allmählich in Eiswasser zu gieſsen. Das Phtalon fällt alsdann in gelben Flocken aus, während unverändertes Phenylchinaldin gelöst bleibt. Das erstere wird nach dem Abfiltriren mit verdünnter Sodalösung ausgekocht. Die Ausbeute beträgt 100 Proc. vom Gewichte des Phenylchinaldins. — Um das Phtalon zu oxydiren, wird 1 Thl. (trocken) desselben mit 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und so lange allmählich eine Lösung von 2½ Thln.[2]) Chromsäure in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (etwa 1:5) hinzugefügt, bis eine Probe des festen Reactionsproductes nach dem Waschen mit Wasser sich klar in wenig verdünnter, heiſser Natronlauge löst. Das abgeschiedene dunkelgelbe Oxydationsproduct ist das *chromsaure* Salz der *Py-3-Phenylchinaldinsäure.* Es wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, mit wenig Natronlauge zersetzt und wird der heiſs filtrirten Flüssigkeit viel Natronlauge hinzugesetzt. In Folge davon scheidet sich das in der überschüssigen Lauge sehr schwer lösliche *Natriumsalz* der Phenylchinaldinsäure in farblosen Flocken vollständig ab. Das mit verdünnter Natronlauge gewaschene Salz ergiebt durch vorsichtige Zersetzung in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure die freie *Py-3-Phenylchinaldinsäure,* $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-C(CO_2H)=N-]$, in gelben, in den üblichen neutralen Lösungsmitteln schwer löslichen Nadeln. Nach wiederholtem Auskochen mit Wasser und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz die Säure bei 171°. Die Ausbeute an dieser Säure betrug etwa 50 Proc. vom angewandten Phtalon. Die Säure liefert Salze mit Basen

---

[1]) JB. f. 1885, 1643. — [2]) Thle. auf ccm.? ½ Thl.? (*F*).

und mit Säuren. Sehr schön ist das *Chloroplatinat*, welches sich aus einer salzsauren Lösung der Säure nach Zusatz von Platinchlorid langsam in langen, gelben Nadeln abscheidet. Dieselben lösen sich beim Erwärmen leicht wieder auf. Das *Chromat* fällt aus einer Lösung des Sulfats auf Zusatz von Kaliumdichromat langsam in gelben platten Nadeln aus. Von den Salzen der Phenylchinaldinsäure mit Basen sind besonders diejenigen des Natriums und Kaliums charakteristisch. Beide werden durch überschüssige Natron- oder Kalilauge in farblosen Nadeln vollständig ausgefällt. Das *Natriumsalz* erscheint aus Wasser mit geringem Natronlaugegehalte in farblosen, breiten, nicht leicht in kaltem Wasser löslichen Nadeln. Das *Silbersalz* ist ein farbloser, flockiger Niederschlag, der beständig ist und beim Kochen krystallinisch wird. Chlorcalcium, salpetersaures Blei und schwefelsaures Kupfer erzeugen in einer Lösung des Natriumsalzes schwer lösliche, flockige Niederschläge, die in der Wärme etwas dichter werden. Das *Baryumsalz* erscheint aus heifser, wässeriger Lösung in federartigen, feinen Krystallgebilden. — Wenn die freie Säure für sich in Portionen von je 1 g zunächst auf dem Wasserbade, dann auf 180 bis 190° erhitzt wird, so tritt eine lebhafte, in etwa einer viertel Stunde zu Ende gehende Gasentwickelung ein und es entsteht *Py-3-Phenylchinolin*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=CH-CH=N-]$, in nahezu theoretischer Ausbeute. Um die Base zu isoliren, wird das Reactionsproduct in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und die von letzterem abgezogene wässerige Flüssigkeit nach dem Kochen mit Thierkohle mit Ammoniak versetzt. Die ölig ausfallende, rasch erstarrende Base bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weifse, krystallinische Flocken vom Schmelzpunkt 61 bis 62°, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Das Phenylchinolin ist sehr leicht in Alkohol, Aether und den meisten indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, löslich. Es erscheint aus Aether oder Ligroïn in farblosen, prachtvollen Nadeln. Das *Sulfat* und das *Chlorhydrat* lösen sich leicht und fluoresciren in stark verdünnter Flüssigkeit blauviolett. Das gelbe *Pikrat* löst sich schwer in Alkohol, aus

dem es sich in schönen Krystallen abscheidet. Das *Chromat* bildet in der Wärme leicht lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat* stellt gelbe, vierseitige, in heifsem Wasser schwer lösliche Tafeln vor. Das Salz ist wasserfrei, schmilzt bei etwa 245° und hat die Zusammensetzung $[C_{15}H_{11}N . HCl]_2 . PtCl_4$. — Bei der Darstellung des *Py-3-Phenylchinaldins* nach Geigy und Königs[1]) wurde beobachtet, dafs bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von o-Nitrobenzylchlorid und reinem Benzol unter den dort angegebenen Bedingungen aufser dem Hauptproducte, dem *o-Mononitrodiphenylmethan*, immer geringe Mengen *basischer Substanzen* entstehen. Wird die saure, stark fluorescirende Lösung der letzteren mit Natriumnitrit behandelt, so resultirt eine noch näher zu untersuchende, *phenolartige Substanz*, ferner anscheinend ein *Nitrosoamin.* Das eine der basischen Producte widerstand der Einwirkung der salpetrigen Säure. Dasselbe giebt ein schwer lösliches *Chromat*, welches aus heifser, sehr stark verdünnter Chromsäurelösung in langen, rothgelben Nadeln krystallisirt. Die freie *Base* krystallisirt aus sehr viel siedendem Wasser in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Die Base wurde als *Acridin*, $C_6H_4{=}[-CH-C_6H_4-N-]$, erkannt. Als *o-Amidobenzophenon* (1 g) mit Chlorzink (1 g) und wenig Wasser zwei bis drei Stunden auf 200° erhitzt wurde, entstand keine Spur von Acridin, sondern es wurde in reichlicher Menge Benzoësäure, sowie Anilin, etwas Harz und eine geringe Menge eines festen, schwächer basischen Productes erhalten.

S. Gabriel[2]) fand, dafs das (3)-*Phenyl*-(1)-*chlorisochinolin*, $C_6H_4{=}[-CH{=}C(C_6H_5)-N{=}CCl-]$ [3]), eine sehr schwache Base ist. Es löst sich nur in sehr viel concentrirter, heifser Salzsäure und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Stark saure Platinchloridlösung scheidet dagegen ein *Platindoppelsalz* in röthlichweifsen Nadeln aus. Dieses zerfällt auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung der Base. In dem bei 100° getrockneten Salze waren auf 1 Atom Platin 10 Atome Chlor enthalten. Es lag also kein

---

1) JB. f. 1885, 1643. — 2) Ber. 1886, 830. — 3) JB. f. 1885, 973 f.

normales Salz vor. — Als *Isobenzalphtalimidin* [1]) (1 Thl.) in heifsem Eisessig (8 Thln.) gelöst und durch die kalt gewordene Flüssigkeit salpetrige Säure bis zur Grünfärbung eingeleitet wurde, trat merkliche Wärmeentwickelung ein und das Ganze erstarrte nach einiger Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen. Aus der Mutterlauge fällte Wasser noch eine weitere Menge desselben Körpers. Letzterer — das (3, 1, 4)-*Phenyloxynitroïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$ — erscheint aus siedendem Alkohol, worin er sich schwer löst, in kleinen, gelben Krystallen. Die Verbindung löst sich leicht in kochendem Eisessig, schwer in Aether und kaltem, leichter in heifsem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroïn. Sie sintert von etwa 225° ab zusammen und schmilzt gegen 245° unter schwacher Zersetzung. In heifser Natronlauge löst sie sich mit rothgelber Farbe. Beim Erkalten scheidet sich ein *Natriumsalz* in sehr feinen, gelben Nadeln aus, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Wird das Phenyloxynitroïsochinolin (1 g) mit Aetzkali (1 g), Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl (4 g) zwei Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht (3, 1, 4)-*Phenylmethoxynitroïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NO_2)=C(C_6H_5)-N=C(OCH_3)-]$. Zur Isolirung des letzteren wurde die resultirende, gelbe Lösung eingedampft, mit Wasser gefällt und die so erhaltene gelbe Krystallisation in heifsem Alkohol gelöst, aus welchem sich der Körper in schwefelgelben, bei 167 bis 169° schmelzenden, platten Krystallen abschied. Diese werden ziemlich leicht von heifsem Alkohol, leicht von Chloroform, Benzol, heifsem Eisessig, ferner auch von Aether, schwer von Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, nicht von Alkalien aufgenommen. — *Nitroïsobenzalphtalimidin* verhält sich bei der Reduction anders als das Nitrobenzalphtalimidin. Während letzteres mit Jodwasserstoff und Phosphor Benzylphtalimidin liefert, giebt das Nitroïsobenzalphtalimidin bei gleicher Behandlung *Monoamidoïsobenzalphtalimidin* oder (3, 1, 4)-*Phenyloxyamidoïsochinolin*, $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-NH-CO-]$, resp. $C_6H_4=[-C(NH_2)=C(C_6H_5)-N=C(OH)-]$. Man kocht

[1]) JB. f. 1885, 972.

zu dem Zwecke 1 Thl. Nitroisobenzalphtalimidin eine halbe Stunde lang mit 1 Thl. rothem Phosphor und 10 Thln. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°, verdünnt mit Wasser, zieht den Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, dampft stark ein, übersättigt mit Ammoniak und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Alsdann scheidet sich die neue Base in kugeligen, aus feinen, gelben Nadeln gebildeten Aggregaten aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol beginnt sie bei 180° zusammenzusintern und schmilzt bei etwa 190°. Der Körper wird leicht von Eisessig und heifsem Alkohol, mäfsig leicht von heifsem Benzol, schwer von Chloroform und Aether, kaum von Schwefelkohlenstoff und Ligroïn aufgenommen. Wird die Substanz mit verdünnter Natronlauge gekocht, so löst sie sich mit gelber Farbe. — Das *Nitroïsobenzalphtalimidin* verhält sich gegen Phosphoroxychlorid völlig analog wie das Isobenzalphtalimidin [1]). Wird jenes mit 3 Thln. Phosphoroxychlorid unter Zusatz einer geringen Menge Phosphorpentachlorid gekocht, so entsteht bald eine klare Lösung. Beim Eintröpfeln der letzteren in abgekühlten Alkohol fällt (3, 1, 4)-*Phenylchlornitroïsochinolin*, $C_6H_4{=}[-C(NO_2){=}C(C_6H_5){-}N{=}CCl-]$, als hellgelbes Krystallpulver aus. Dasselbe schmilzt bei 155 bis 156°, riecht beim Erwärmen moschusähnlich und löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig, Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff, kaum in Ligroïn. Als dieser Körper mit 1 Thl. rothem Phosphor und 5 Thln. Jodwasserstoffsäure gekocht wurde, bis alles Oel in Lösung gegangen war, entstand (3,4)-*Phenylamidoïsochinolin*, $C_6H_4{=}[-C(NH_2){=}C(C_6H_5){-}N{=}CH-]$. Zur Isolirung des letzteren wurde nach $^3/_4$ stündigem Kochen mit siedendem Wasser versetzt, bis zum Verschwinden der gelben Trübung gekocht und heifs filtrirt. Es schied sich alsdann beim Erkalten des Filtrates das *Jodhydrat*, $C_{15}H_{12}N_2 . HJ$, der Base als ein gelbes Krystallpulver aus, welches aus kochendem Alkohol in gelben, glänzenden Krystallen erschien. Um dasselbe in die freie Base zu verwandeln, löst man ersteres in heifsem Wasser

[1]) JB. f. 1885, 972.

versetzt mit Natronlauge und krystallisirt die beim Erkalten ausfallenden Kryställchen aus siedendem Petroleumäther um. Die so resultirenden gelblichen Blättchen und Nadelbüschel schmelzen bei etwas über 100°, sind leicht in den üblichen Lösungsmitteln, mäſsig leicht in Aether und Ligroïn, leicht in Säuren löslich. Aus der Lösung in verdünnter Salzsäure fällt die concentrirte Säure das *Chlorhydrat* in flachen Nadeln, Platinchlorid das *Chloroplatinat* in langen, orangerothen Nadeln aus. Das (3, 1)-*Phenylchlorisochinolin* (1,5 g) vom Schmelzpunkt 77 bis 78°[1]) liefert bei 1½ stündigem Erhitzen auf 100° mit einer Lösung von Natrium (0,2 g) in Alkohol (10 ccm) das (3, 1)-*Phenyloxyäthylisochinolin*, $C_6H_4=[-CH=C(C_6H_5)-N=C(OC_2H_5)-]$, zu dessen Reingewinnung man eindampft, mit Wasser versetzt, die bald erstarrende ölige Fällung abfiltrirt und nach dem Waschen aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt. Die sich ergebenden flachen, farblosen Nadeln schmelzen bei 45 bis 46° und lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. Der Körper ist eine schwache Base, die sich zwar in Salzsäure löst, aber nur bei genügendem Ueberschusse an letzterer ein *Chlorhydrat* in feinen Nadeln liefert. Wasser zersetzt dasselbe unter Abscheidung der Base. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid das schwach röthliche, körnige *Chloroplatinat*, $(C_{17}H_{15}NO)_2 . 2HCl . PtCl_4$.

A. Einhorn[2]) ist es gelungen, aus Benzaldehyd und *Tetrahydrochinolin* nach der Skraup'schen Reaction das *Phenyldihydrochinolylmethan*, $C_6H_5CH=[-C_9H_{10}N]_2$, zu gewinnen. Es wurde das Hydrochinolin (10 g) in Gemeinschaft mit Benzaldehyd (etwa 4 g) und Chlorzink (10 g) in absolutem Alkohol (20 g) gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Stunde war die Reaction beendet. Man gieſst nun in Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und verwandelt ihn in das salzsaure Salz. Dieses erwies sich als in Wasser unlöslich, löste sich aber in heiſsem, absolutem Alkohol mit rothvioletter Farbe. Die durch Alkali wieder niedergeschlagene Base wurde nach dem Trocknen in Benzol gelöst, welches sie sehr leicht auf-

---

[1]) JB. f. 1885, 973. — [2]) Ber. 1886, 1243.

nahm und woraus sie durch sehr umständliche fractionirte Fällung mit Ligroïn endlich als schwefelgelbe, mikrokrystallinische Substanz ausfiel. Diese wurde beim Reiben elektrisch und schmolz bei 152 bis 153° nach vorherigem Erweichen. Sie zeigt in vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase, indem die Lösung in alkoholischer Salzsäure mit verschiedenen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil) einen *grünen*, isolirbaren *Farbstoff* giebt. — Auch die Nitrobenzaldehyde geben in der beschriebenen Weise mit Tetrahydrochinolin leicht Condensationsproducte. Das mit Hülfe von p-Nitrobenzaldehyd resultirende *p-Nitrophenyldihydrochinolylmethan*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_4C_{[1]}H=[-C_9H_{10}N]_2$, ist unter jenen das bemerkenswertheste. Es ist gelb gefärbt, wird beim Reiben elektrisch, schmilzt bei etwa 177° und liefert bei directer Oxydation einen *grünen Farbstoff*. Wird es dagegen zuvor mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reducirt und dann oxydirt, so ergiebt sich ein *violetter Farbstoff*. Es liegt hier also der gleiche Farbenwechsel wie in der Triphenylmethanreihe vor.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin[1]) berichteten über eine neue Reihe von *Chinolinderivaten*, welche in der α-Stellung des Pyridinringes das Phenylradical, in der β-Stellung ein Radical der Fettreihe enthalten und die durch Condensation von, eine aliphatische Seitenkette in der α-Position enthaltenden Homologen des Zimmtaldehyds mit primären Aminen entstehen. Ein erster Repräsentant jener Reihe wurde aus α-Methylzimmtaldehyd und Anilin dargestellt. Zur Bereitung des *α-Methylzimmtaldehyds*, $C_6H_5CH{=}C(CH_3)COH$, löst man Benzaldehyd (100 g) in Alkohol (1 Liter), setzt Wasser (5 Liter) hinzu und sofort darauf Propionaldehyd (58 g) nebst 10 procentiger Natronlauge (70 g). Die Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden mit Essigsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel abgezogen, gelöst gebliebene Reste desselben mit Aether extrahirt und mit dem direct gewonnenen der Destillation im Vacuum bei 100 mm Druck unterworfen. Aus dem oberhalb 130° siedenden Antheile resultirte durch Abschei-

[1]) Ber. 1886, 525.

dung mit Natriumdisulfit, Zersetzung der Fällung mit Soda und abermalige Destillation unter nur 100 mm Druck bei 150° der ziemlich reine α-Methylzimmtaldehyd. Derselbe ist eine hellgelbe, dem Zimmtaldehyd ähnlich riechende, ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit. Seine *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{16}H_{16}N_2$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben, platten, bei 137° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd in heifser, verdünnter, alkoholischer Lösung entstand *Phenylcrotonsäure* (Schmelzpunkt 82° [1]). Auf Grund der vorstehenden Thatsachen erfolgt die Einwirkung des *Propionaldehyds* auf *Benzaldehyd* im Sinne der Gleichung $C_6H_5COH + CH_3CH_2COH = C_6H_5CH{=}C(CH_3)COH + H_2O$. Durch vierstündiges Erhitzen des α-Methylzimmtaldehyds (40 g) mit Anilin (25 g) und concentrirter Salzsäure (25 g) auf 200° entsteht das *α-Phenyl-β-methylchinolin*, $C_6H_4{=}[-CH{=}C(CH_3)-C(C_6H_5){=}N-]$. Zur Isolirung des letzteren löst man die dunkelbraune Reactionsmasse in wenig salzsäurehaltigem Alkohol, verdünnt allmählich mit Wasser, giefst von dem ausfallenden Harze ab, fällt die Lösung mit Aetznatron und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wurde fractionirt destillirt, der oberhalb 250° siedende Antheil in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit mit salpetrigsaurem Natrium aufgekocht, von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt, alkalisch gemacht, die Base mit Aether ausgezogen, in das schwer lösliche Pikrat übergeführt und die aus letzterem erhaltene Base nochmals destillirt. Das gewonnene dicke Oel erstarrte nach einigen Tagen, aber nur dann, wenn es von selbst geringen, fremdartigen Beimengungen frei war. Die abgeprefste und aus Petroleumäther umkrystallisirte Base bildete concentrisch gruppirte, farblose, bei 52 bis 53° schmelzende Prismen, die nach Haushofer dem rhombischen Systeme angehören. Sie löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, und destillirt oberhalb 300°. Salz- und Schwefelsäure nehmen sie leicht auf. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$, resultirt

---

[1]) JB. f. 1877, 789; f. 1878, 742.

aus verdünnter salzsaurer Lösung als krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder löst und beim Erkalten in rothgelben Blättchen auskrystallisirt. Das *Pikrat*, $C_{22}H_{16}N_4O_7$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit in gelben, bei 202° schmelzenden Blättern aus, die sehr schwer von heifsem Alhohol aufgenommen werden. Das *Chromat* krystallisirt aus stark verdünnter Lösung in rothen Prismen. — Die alkalische Flüssigkeit von der ersten Ausfällung des rohen *α*-Phenyl-*β*-methylchinolins enthält nach dem Extrahiren mit Aether noch geringe Mengen eines *Nebenproductes*, welches nach Verjagen des Aethers durch Aussalzen in feinen Nädelchen abgeschieden wurde. Nach dem Aufnehmen in Alkohol und dem Umkrystallisiren aus heifsem, mit etwas Alkohol versetztem Benzol bildete die Verbindung farblose Nadeln von starkem Gehalte an Chlor. Letzteres konnte ihr durch salpetersaures Silber entzogen werden. Die Substanz löste sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol. Das *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{17}N . HCl)_2 . PtCl_4$, fiel zuerst amorph aus, ging aber bald in federförmige Kryställchen über. Die Verbindung zeigt den Charakter einer *Ammoniumbase*. Ein analoges *Nebenproduct* entsteht unter gleichen Verhältnissen bei der Darstellung von *α-Phenylchinolin*. — Wird m-Nitrobenzaldehyd (100 g) in Alkohol (2 Litern) gelöst, mit Wasser (4 Litern) verdünnt und sofort Propionaldehyd (40 g) nebst 10 procentiger Natronlauge (70 g) hinzugesetzt, so scheidet sich *m-Mononitro-α-methylzimmtaldehyd*, $C_6H_4(NO_2)_{[2]}C_{[1]}H{=}C(CH_3){-}COH$, in Krystallen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol fast rein sind. Die Ausbeute beträgt mehr als 60 Proc. der theoretischen. Die resultirenden, dünnen Prismen schmelzen bei 83°, lösen sich leicht in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer in heifsem Wasser. In der Wärme reducirt der Körper ammoniakalische Silberlösung. Mit Phenylhydrazin vereinigt er sich sehr leicht zu einer aus heifsem Alkohol in glänzenden, goldgelben, bei 135° schmelzenden Nadeln erscheinenden *Verbindung*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$, welche sich am Lichte roth färbt. Das *Anilid*, $C_6H_4(NO_2)CH{=}C(CH_3)CH(NHC_6H_5)_2$, bildet ein salzsaures Salz, das aus heifsem, verdünntem Alkohol in gelben Nadeln

krystallisirt; ersteres scheidet sich aus einer Mischung von Anilin und m-Nitro-α-phenylzimmtaldehyd bei längerem Stehen als gelber krystallinischer Körper aus, der aus heifsem Alkohol in gelben, bei 170° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Zinn und Salzsäure greifen den m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd heftig an. Die Reactionsproducte sind noch zu untersuchen. *m-Mononitro-α-phenyl-β-methylchinolin*, C_6H_4=[–CH=C(CH_3)–C($C_6H_4NO_{2[3]}$) =N–], entsteht bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Anilin (40 g) mit concentrirter Salzsäure (50 g) und m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd (50 g) auf 170 bis 180°. Zur Isolirung der Base löst man die dunkelbraune Schmelze in salzsäurehaltigem Alkohol, fällt dunkle Harzmassen durch Wasser aus, übersättigt die abgegossene Flüssigkeit mit Aetznatron, nimmt in Aether auf und läfst dessen Verdunstungsrückstand mehrere Tage hindurch stehen. Es krystallisirt alsdann ein Theil des m-Nitro-α-phenyl-β-methylchinolins aus, der nach dem Anrühren der Masse mit etwas Aether abgesaugt und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus dem ätherischen Filtrate liefs sich durch Verdunsten, Ansäuern mit Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Abgiefsen von der Harzfällung, Zusatz von essigsaurem Natrium und Waschen der Fällung mit wenig Aether noch mehr von der rohen Base gewinnen. Zur völligen Reinigung nimmt man am besten die obigen aus Alkohol erhaltenen Krystalle in Benzol auf, fällt Verunreinigungen durch vorsichtigen Zusatz von Petroleumäther aus, giefst ab, verjagt die Lösungsmittel und krystallisirt nochmals aus heifsem Alkohol um. Es resultirt derart die Base in kleinen, bei 145° schmelzenden, leicht in heifsem Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn löslichen Blättchen. Das *Chlorhydrat* erscheint aus heifser, verdünnter Salzsäure in concentrisch gruppirten, kurzen Prismen. Mit Wasser zersetzt es sich sofort. Heifser Alkohol nimmt es leicht auf. Das *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, fällt aus heifser, salzsaurer, verdünnt-alkoholischer Flüssigkeit beim Erkalten in langen Nadeln aus. Zinn und concentrirte Salzsäure führen beim Erhitzen auf dem Wasserbade die Base sehr leicht in *m-Monoamido-α-phenyl-β-methylchinolin*, $C_{16}H_{14}N_2$, über. Nach der Abschei-

dung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und dem Einengen des Filtrates krystallisirt das Chlorhydrat der Amidobase in röthlichen, glänzenden Prismen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heifser, verdünnter Salzsäure völlig rein sind. Zur Abscheidung der Base versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, nimmt die harzartig ausfallende Base in Aether auf und bringt dessen Verdunstungsrückstand mit einem Kryställchen von α-Phenyl-β-methylchinolin zusammen, wodurch er zum Erstarren gebracht wird. Durch Umkrystallisiren der Base aus heifsem, verdünntem Alkohol resultiren bei 115° schmelzende, sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether lösliche Prismen. Die Base ist zweisäurig. Die neutralen *Salze* sind farblos, die basischen gelb gefärbt, ohne ein Färbevermögen aufzuweisen. Das *neutrale Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl . 2H_2O$, bildet gelbliche, glänzende, in Wasser mit gelber Farbe leicht, in kalter, verdünnter Salzsäure schwer lösliche Prismen. Es giebt bei 100° das Wasser ab, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl . PtCl_4 . 2H_2O$, fällt aus einer mit Eiswasser gekühlten salzsauren Lösung der Base auf Platinchloridzusatz als amorpher Niederschlag aus, der in mehreren Stunden in rautenförmige, orangefarbige Täfelchen übergeht. Bei 100° entweicht das Krystallwasser. Versetzt man dagegen eine heifse, verdünnte Lösung der salzsauren Amidobase mit Platinchlorid, so fällt ein amorpher Niederschlag aus, der sich beim Stehen in concentrisch verwachsene, hellgelbe Blättchen verwandelt. Diese stellen das wasserfreie Chloroplatinat vor. Das m-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin ist mit *Flavanilin isomer*. Das erstere läfst sich unterschiedlich vom letzteren leicht reduciren; jedoch ist das Reactionsproduct schwer rein darzustellen, indem dasselbe, ebenso wie die Salze und das Jodmethylat, sich nicht krystallisirt erhalten liefs. Alle diese Körper bildeten gelbe, syrupöse Massen. Zur Ausführung der Reduction wurde das m-Amido-α-phenyl-β-methylchinolin zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbade mit Zinn und concentrirter Salzsäure erhitzt. Man entfernt darauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat bis zur Syrups-

consistenz. Der Rückstand krystallisirte ebensowenig wie derjenige einer Aetherlösung der freien Hydrobase — *m-Monoamido-α-phenyl-β-methylhydrochinolin.* Die Base reducirt ammoniakalische Silberlösung und erzeugt mit Platinchlorid sowie mit Chromsäure sofort dunkle, amorphe Niederschläge. Durch Erhitzen der Base mit Acetanhydrid, Zersetzung des Ueberschusses an letzterem durch Kochen mit Wasser und Stehenlassen ergab sich das anfangs ölig ausgeschiedene *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{16}N_2(COCH_3)_2$, der Hydrobase in krystallinischer Form. Aus heifsem Alkohol erschien dasselbe in farblosen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 178°. Säuren lösen es nicht auf.

O. Fischer's Abhandlung [1]) über das *Flavanilin* ist in Form eines Autoreferates auch in ein anderes Journal [2]) übergegangen. Nachzutragen ist Folgendes. Während das Flavanilin gegen Zinn oder Zink und Salzsäure beständig ist, wird es, ebenso wie *Flavenol* [2]) und *Flavolin* [2]), durch Natrium und Alkohol reducirt. Flavanilin liefert dabei eine *Base*, deren Salze farblos sind, Flavolin eine anscheinend flüssige *Base*, deren Chlorhydrat sehr leicht löslich ist, aus concentrirter Lösung in farblosen, warzenförmigen Krystallen erscheint und mit salpetrigsaurem Natrium in wässeriger Lösung ein krystallisirbares Nitrosoamin liefert.

O. Fischer und A. Fränkel [3]) machten eine Notiz über *Diphenylchinolylmethan.* 1 Thl. schwefelsaures Amidotriphenylmethan wurde mit 4 Thln. Glycerin, 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Nitrobenzol bis zum Beginn der Reaction erhitzt, sodann letztere ohne weitere Wärmezufuhr verlaufen lassen, schliefslich das Ganze eine Stunde lang gekocht. Durch Behandlung der mit Wasser verdünnten Masse mit Wasserdampf, Versetzen des Rückstandes mit Alkali, Ausziehen mit Aether, Entfärben des Extractes durch Knochenkohle und Verdunstenlassen desselben resultirte das Diphenylchinolylmethan, $C_{22}H_{17}N$, neben etwas Amidotriphenylmethan. Nachdem das letztere durch salpetrige Säure u. s. w. in Oxytriphenylmethan übergeführt worden

---

[1]) JB. f. 1885, 1013. — [2]) Ber. 1886, 1036. — [3]) Ber. 1886, 749.

war, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether das reine Diphenylchinolylmethan extrahirt. Dieses erscheint aus Ligroïn oder Alkohol in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103 bis 104°, welche sich leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether und Benzol, schwerer in Petroleumäther lösen. Die Verbindung hat deutlich basische Eigenschaften. Das *Sulfat* und *Chlorhydrat* sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren schön. Das *Chloroplatinat* bildet schöne, gelbrothe Blättchen mit einem Platingehalte von 19,58 Proc. nach dem Trocknen bei 100°.

H. Weidel und H. Strache[1]) bestimmten die Constitution des *α-Dichinolins*, welches Weidel[2]) durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin gewonnen hatte. Es gelang jetzt, Oxydationsproducte jenes Dichinolins zu erhalten, welche dessen Constitution festzustellen erlauben. — Den früher von Weidel als α-Dichinolin bezeichneten Körper nennen Dieselben, um Verwechselungen mit den anderweitigen, ähnlich zusammengesetzten Verbindungen, $C_{18}H_{12}N_2$ [3]), welche ebenfalls als α-Dichinolylin bezeichnet worden sind, zu vermeiden, von jetzt ab *($Py_α$-$Py_α$)-Dichinolyl.* Sie theilen die bis jetzt bekannten, vom Chinolin sich ableitenden *Verbindungen*, $C_{18}H_{12}N_2$, in drei grofse Gruppen vom resp. Habitus: $(-C_6H_3{=}C_3H_3N)_2$, $C_6H_4{=}NC_3H_2{-}C_6H_3{=}C_3H_3N$ und $(-C_3H_2N{=}C_6H_4)_2$ ein. Zur ersten Gruppe gehören unbedingt das sogenannte *α-Dichinolin*[3]) aus Benzidin und aus Azobenzol, ferner das *δ-Dichinolyl*[4]) oder *(B_2-B_4-)Dichinolyl* von O. W. Fischer aus Diphenylin, und wahrscheinlich auch das *β-Dichinolin* oder *β-Dichinolylin*[5]) von Graham und Japp, Zimmermann und Müller, Weidel, Fischer und van Loo und von Ostermayer und Henrichsen. Repräsentanten der zweiten Gruppe sind die *α-(Py)-m-(B)-Dichinolyline* von W. v. Miller und F. Kinkelin[6]). Zur dritten Gruppe gehört das früher von Weidel[7]) als *α-Dichinolin* bezeichnete *($Py_α$-$Py_α$)-Dichinolyl*, wie aus den

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 280. — [2]) JB. f. 1881, 922. — [3]) JB. f. 1884, 1379 f.; f. 1885, 1015. — [4]) JB. f. 1885, 1021. — [5]) JB. f. 1881, 920, 923; f. 1884, 1380 f. — [6]) JB. f. 1885, 1015. — [7]) JB. f. 1881, 922.

nachfolgenden Untersuchungen erhellt. — Die Oxydation des (Py_α-Py_α)-Dichinolyls läſst sich nur unter Einhaltung ganz besonderer Bedingungen erreichen. Bei derselben entstehen regelmäſsig eine als *Kyklothraustinsäure* bezeichnete Säure, $C_{17}H_{12}N_2O_3$, Chinaldinsäure, $C_{10}H_7NO_2$, *α-Oxyisocinchomeronsäure*, $C_7H_5NO_5$, (S. 962 f.) und Anthranilsäure. Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt: Man fügt zu einer Auflösung von 10 g des Dichinolins in 500 ccm heiſsem Eisessig portionenweise eine siedende Lösung von 65 g übermangansaurem Kalium in 1 Liter Wasser, filtrirt nach dem Erkalten und wäscht mit einer gröſseren Menge kalten Wassers nach. Im Niederschlage der Manganoxyde war die Gesammtmenge der *Kyklothraustinsäure* enthalten. Zur Reingewinnung der letzteren vertheilt man den Niederschlag in kaltem Wasser, bringt die Manganoxyde durch Einleiten von schwefliger Säure in Lösung, nimmt den Rückstand in verdünnter, heiſser Kalilauge auf, filtrirt von etwas Dichinolin ab und versetzt nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction. Die hierdurch abgeschiedene Säure wurde wiederholt aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Sie bildete weiſse, wollige, bei 252° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die nicht von heiſsem oder kaltem Wasser und verdünnten Säuren, schwer von heiſsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol, leicht von heiſsem Eisessig aufgenommen werden. Aus der Auflösung in heiſser Salzsäure fällt das *Chlorhydrat* als fein krystallinische, lebhaft gelbe Substanz aus, welche durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen der Kyklothraustinsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus verflüchtigt sich ein kleiner Theil derselben, während der gröſsere total zersetzt wird. Das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{11}N_2O_3)_2Ca \cdot 4H_2O$, erscheint aus heiſsem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in langen, feinen, schwach glänzenden, verfilzten Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Das dem vorigen Salze ähnelnde *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{11}N_2O_3)_2Ba$, enthält gleichfalls Krystallwasser. In warmem Acetanhydrid löst sich die Kyklothraustinsäure leicht auf; beim Erkalten scheidet sich sodann *Kyklothraustinsäureanhydrid*, $C_{17}H_{10}N_2O_2$, in langen, farblosen, bei 196° (uncorr.) schmelzenden

Nadeln aus. Das (lactonartige) Anhydrid löst sich ziemlich leicht in Xylol, Benzol, Chloroform u. s. w., dagegen äufserst schwer in kochender, concentrirter Kalilauge, und zwar unter Rückbildung der Säure. Bei der Oxydation der Kyklothraustinsäure mit übermangansaurem Kalium in essigsaurer Lösung, in der beim Dichinolin befolgten Weise, entstanden Chinaldinsäure, α-Oxyisocinchomeronsäure und Anthranilsäure. Wird dagegen eine Lösung jener Säure in verdünnter Kalilauge mit Kaliumpermanganat gekocht, so erfolgt nur eine sehr träge Reaction. Setzt man das Kochen fort, bis eine filtrirte Probe durch verdünnte Salzsäure nicht mehr gefällt wird, so ergiebt sich aus dem eingedampften, farblosen Filtrate durch Concentriren, Neutralisiren mit Salpetersäure, Fällen mit salpetersaurem Silber, Zerlegen des weifsen *Silbersalzes* mit heifser, verdünnter Salzsäure, Ausziehen des ungelösten Rückstandes mit heifsem, salpetersäurehaltigem Wasser, Einengen und Erkaltenlassen eine neue Säure, $C_{15}H_{10}N_2O_7$, welche Dieselben *Pyridanthrilsäure* nennen, in weifsen, perlmutterglänzenden, feinen, wasserfreien Blättchen. Die wiederholt aus angesäuertem Wasser umkrystallisirte Säure schmolz bei 265 bis 266° (uncorr.) unter Zersetzung, nachdem sie sich schon bei 235° gelblich gefärbt hatte. Sie löst sich schwer in selbst siedendem Wasser. Bei der Destillation ihres *Calciumsalzes* entsteht eine ähnlich wie Anilin riechende, gelbe, ölige Base. Bei mehrtägigem Kochen der Pyridanthrilsäure in alkalischer, verdünnter Lösung mit übermangansaurem Kalium entstehen *Isocinchomeronsäure* (Schmelzpunkt 236 bis 237°) und Anthranilsäure. Auch wenn die *Kyklothraustinsäure* direct mehrere Tage mit einem grofsen Ueberschusse von übermangansaurem Kalium gekocht wird, entsteht Isocinchomeronsäure (α'-β-Pyridindicarbonsäure). Als das bei der obigen Oxydation des (Py_α-Py_α)-Dichinolins sich ergebende Filtrat vom Niederschlage der Manganoxyde, nebst den Waschwässern, im Kohlensäurestrome abdestillirt wurde, schied sich fortdauernd eine krystallinische Substanz ab, welche man von Zeit zu Zeit nach dem Erkalten abfiltrirt. Die braunrothe Ausscheidung stellt die *α-Oxyisocinchomeronsäure*, $C_5H_2(OH)N(CO_2H)_2$, vor. Sie wurde aus viel

heißem Wasser und dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wonach sie kleine, harte, glasglänzende, nahezu würfelförmige Körner bildete, die anscheinend dem rhombischen Systeme angehörten. Die Säure färbt sich bei 280° braun und schmilzt bei 287 bis 289° unter Aufschäumen. Sie unterscheidet sich in vielen Punkten wesentlich von den beiden anderen bekannten *Oxypyridindicarbonsäuren*, $C_7H_5NO_5$: Ammonchelidonsäure [1]) und α-Oxychinolinsäure aus Chinolinsäure [2]), wie Dieselben durch eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften der drei Säuren erläutern. Mit der α-Oxyisocinchomeronsäure giebt Eisenchlorid keine, Eisenvitriol eine intensiv gelbe Färbung. Das *neutrale Silbersalz*, $C_7H_3Ag_2NO_5$, scheidet sich aus einer mit Silbernitrat versetzten, verdünnten, wässerigen Lösung der Säure bei längerem Stehen in farblosen, lichtbeständigen, wasserfreien Nadeln aus, die in siedendem Wasser kaum löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz*, $C_7H_3BaNO_5$, erscheint aus einer mit Chlorbaryum versetzten Lösung der Säure in feinen, seideglänzenden, dünnen, kaum in Wasser löslichen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° verändert sich die Säure nicht. Wird dieselbe dagegen mit Eisessig, dem etwa 2 Proc. Acetanhydrid zugesetzt worden sind, in geschlossenem Rohre drei bis vier Stunden auf genau 210° erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und eine neue *Oxypyridinmonocarbonsäure*, $C_6H_5NO_3$, welche Dieselben als *α-Oxynicotinsäure* bezeichnen. Zur Reingewinnung der letzteren wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt und langsam verdunsten lassen. Man erhält derart die α-Oxynicotinsäure in weißen, sehr feinen, stark glänzenden, wasserfreien Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser lösen. Eisenchlorid erzeugt keine, Eisenvitriol eine schwach gelbliche Färbung. Die Säure schmilzt bei 256° (uncorr.) unzersetzt. In höherer Temperatur zersetzt sie sich. Aus der wässerigen, neutralen, mit salpetersaurem Silber versetzten Lösung des Ammoniumsalzes scheidet sich bei längerem Stehen in weißen, feinen, seideglänzenden, lichtbeständigen,

---

1) JB. f. 1883, 1101; f. 1884, 641. — 2) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641.

wasserfreien Nadeln das *Silbersalz*, $C_6H_4AgNO_3$, ab. Eine beigefügte Tabelle zeigt die Unterschiede in den Eigenschaften dieser Säure und der vier übrigen bekannten Oxypyridinmonocarbonsäuren. Bei vorsichtigem Erhitzen der α-Oxynicotinsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus liefert dieselbe Kohlensäure und das *α-Oxypyridin*, C_5H_5NO (Schmelzpunkt 107°[1]). — Nach diesen Befunden enthält die neue Oxypyridinmonocarbonsäure und die obige Oxyisocinchomeronsäure die Hydroxylgruppe in der α-Stellung. Die neue Oxypyridinmonocarbonsäure enthält ferner das Carboxyl in der β- (m-) Stellung. Sie ist als α-Oxynicotinsäure und die aus α-Oxychinolinsäure[2]) entstehende Oxynicotinsäure, welche ebenfalls das Hydroxyl in der α-Stelle enthält[3]), als *α'-Oxynicotinsäure* zu bezeichnen. Während die α-Oxychinolinsäure, die α'-Oxynicotinsäure und das α-Oxypyridin die resp. Formeln N≡[–C(OH)=CH–CH=C(CO_2H)–C(CO_2H)=], N≡[–C(OH)=CH–CH=C(CO_2H)–CH=] und N≡[–C(OH)=CH–CH=CH–CH=] besitzen, kommen der *α-Oxyisocinchomeronsäure* und der *α-Oxynicotinsäure* beziehungsweise die Formeln N≡[–C(CO_2H)=CH–CH=C(CO_2H)–C(OH)=] und N≡[–CH=CH–CH=C(CO_2H)–C(OH)=] zu. — Aus 70 g (Py_α-Py_α)-Dichinolin wurden bei obigem Oxydationsverfahren 15 g α-Oxyisocinchomeronsäure, 11 g Kyklothraustinsäure, 8 g Chinaldinsäure und 7 g Anthranilsäure gewonnen. — Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen stellen Dieselben noch die folgenden Constitutionsformeln auf. *(Py_α-Py_α)-Dichinolyl* = (C_6H_4=[–N=C–CH=CH–])$_2$, *Kyklothraustinsäure* = C_6H_4=[–N=C–CH=CH–], C(OH)=N–C_6H_4(CO_2H) und *Pyridanthrilsäure* = N≡[–C=CH–CH=C(CO_2H)–C(CO_2H)=], C(OH)=N–C_6H_4(CO_2H). Aus diesen Körpern können bei weiterer Oxydation Chinaldinsäure, Anthranilsäure und Isocinchomeronsäure hervorgehen. — Bei der Oxydation jenes Dichinolins in alkalischer Flüssigkeit entstehen Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und die *Pyridanthrilsäure*, erstere beiden in überwiegender Menge.

---

1) JB. f. 1884, 642. — 2) JB. f. 1883, 1214; f. 1884, 641. — 3) JB. f. 1884, 641.

Nach H. Weidel und G. Gläser[1]) entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid auf das früher von Weidel[2]) als *α-Dichinolin* bezeichnete *(Pyα-Pyα) -Dichinolyl*[3]) aus Chinolin und Natrium nicht, wie Weidel[4]) angab, nur eine einzige Disulfosäure, sondern es werden zwei *Disulfosäuren* und eine *Monosulfosäure* gebildet. Die Mengenverhältnisse zwischen Schwefelsäurehydrat und -anhydrid beeinflussen die relativen Quantitäten der entstehenden *Dichinolylsulfosäuren.* — Läfst man ein Gemisch aus 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Anhydrid einwirken, so entsteht vorwiegend die *Dichinolyl(-α-)monosulfosäure* neben geringen Mengen der beiden Disulfosäuren. Man erhitzt 100 g Dichinolyl mit 350 g des Säuregemisches so lange (18 bis 20 Stunden) auf 180 bis 190°, bis eine Probe mit Wasser eine starke Fällung giebt, die sich in heifser Ammoniakflüssigkeit vollständig auflöst. Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen mit einem Gemische aus 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Anhydrid, so entsteht als Hauptproduct *Dichinolyl-α-disulfosäure*, neben geringen Mengen der *β*-Disulfosäure und der Monosulfosäure. Die *Dichinolyl-β-disulfosäure* genannte Säure entsteht in um so gröfserer Menge, je mehr Schwefelsäureanhydrid im Verhältnifse zum Hydrat angewandt wird. Man erhitzt das Dichinolyl mit einem Gemische aus gleichen Theilen Anhydrid und Hydrat in geschlossenen Röhren auf 180 bis 190°. — Zur Trennung und Reingewinnung der in der einen oder der anderen Weise erzeugten Sulfosäuren giefst man nach dem Erkalten in viel Wasser und saugt nach vier- bis fünfstündigem Stehen das ausgeschiedene, krystallinische Product vermittelst der Luftpumpe ab. Die nach dem Waschen mit Wasser selbst in siedendem Wasser kaum lösliche Ausscheidung enthält die Hauptmenge der Mono- und der *α*-Disulfosäure. Man nimmt sie in verdünntem Ammoniak auf, setzt in der Siedehitze so lange Barytwasser hinzu, bis sämmtliche anhaftende Schwefelsäure entfernt ist, fällt aus dem Filtrate den

[1]) Monatsh. Chem. 7, 308. — [2]) JB. f. 1881, 922. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) JB. f. 1881, 923.

Barytüberschuſs mit Kohlensäure, verjagt das Ammoniak durch Eindampfen, verdünnt wieder mit heiſsem Wasser und fällt in der Siedehitze mit neutralem, essigsaurem Blei aus. Der ziemlich schwer lösliche Niederschlag enthält die Monosulfosäure. Aus dem Filtrate fällt basisch essigsaures Blei die α-Disulfosäure. Endlich wird durch Zusatz von Ammoniak die β-Disulfosäure abgeschieden. Da aber diese Trennung noch keine vollständige ist, so werden die drei Bleifällungen nach dem Waschen mit Wasser durch kohlensaures Ammonium zerlegt, aus dem Filtrate nach Verjagen des überschüssigen kohlensauren Ammoniums die Niederschläge von Neuem erzeugt und diese Operationen erforderlichen Falles ein drittes und viertes Mal wiederholt. Die mit neutralem und basisch essigsaurem Blei erzielten Niederschläge werden schlieſslich mit kohlensaurem Ammonium zerlegt, während man das Bleisalz der β-Disulfosäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Mutterlauge von den durch Eingieſsen des Einwirkungsproductes von Schwefelsäurehydrat und -anhydrid auf Dichinolin in Wasser ausgefällten Sulfosäuren enthält geringe Mengen der Mono- und der α-Disulfosäure, dagegen die Hauptmenge der β-Disulfosäure. Man verdünnt die Flüssigkeit stark mit Wasser, fällt in der Siedehitze die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Barytwasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, scheidet den Rest der letzteren wieder durch Baryt aus, behandelt das Filtrat mit Kohlensäure und verfährt weiter wie oben zur Erzielung und Reinigung der Bleifällungen u. s. w. — Die *α-($Py_α$-$Py_α$-) Dichinolyl-α-monosulfosäure*, $C_{18}H_{11}N_2(SO_3H)$, bildet eine weiſse, krystallinische, matte, selbst in siedendem Wasser fast unlösliche Masse. Sie wurde aus ihrem obigen Ammoniumsalze durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Concentrirte Säuren (Salz- und Essigsäure) nehmen sie auf; leicht ist sie aber nur in heiſser, concentrirter Schwefelsäure löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{11}N_2(SO_3K) . 2 H_2O$, krystallisirt aus 80 procentigem Alkohol bei längerem Stehen in feinen, weiſsen Nadeln. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und wird daraus durch concentrirte Kalilauge abgeschieden. Eine wässerige Lösung des Salzes giebt mit neutralem, essigsaurem Blei, salpetersaurem

Silber und schwefelsaurem Kupfer deutlich krystallinische Niederschläge. Das hellgelblichgrüne *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{11}N_2SO_3)Cu$ $.2H_2O$, ist in kaltem Wasser kaum löslich. — Wenn man eine Lösung des obigen Kaliumsalzes mit der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumhydrat verdampft und dann allmählich stärker erhitzt, so beginnt bei etwa 160° eine röthlichgelbe Färbung, die später zunimmt und bei etwa 200° in ein intensives Gelb umschlägt. Man erhitzt nun (vier bis fünf Stunden) weiter auf 200 bis 220°, bis die wässerige Lösung einer Probe des Productes bei genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure einen gelblichweifsen Niederschlag giebt, der nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich ist, während das Filtrat durch Ansäuern mit Schwefelsäure nicht gefällt werden darf und dabei reichlich schweflige Säure entwickeln mufs. Das Reactionsproduct wird in viel siedendem Wasser gelöst, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, der dabei ausfallende Niederschlag nach dem Waschen in verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Kaliumhydrat gelöst, die gelblichrothe Lösung stark eingedampft und unter dem Exsiccator erkalten lassen. Danach scheidet sich in schön glänzenden Blättchen eine *Kaliumverbindung* des α- (*Py*$_α$-*Py*$_α$-) *Monooxydichinolyls* aus, welche abzusaugen ist. Das Salz ist sehr leicht zersetzlich, z. B. schon durch Wasser, leichter noch durch Kohlensäure. Vertheilt man es in heifsem Wasser und leitet Kohlensäure ein, so fällt freies α- (*Py*$_α$-*Py*$_α$-) *Monooxydichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2O$, aus, welches aus heifsem Xylol in gelblichweifsen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese sind nach Brezina monoklin. Die Formen waren: (010) und (110); die Winkel (010) : (110) = 41° 53′ und (110) : (1$\bar{1}$0) = 96° 12′. Das Oxydichinolyl löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform selbst in der Siedehitze, leicht in Eisessig und concentrirten Mineralsäuren. Es schmilzt bei 208° (uncorr.) und zersetzt sich beim Destilliren zum Theil. Mit Basen und Säuren verbindet sich der Körper. Mit Metallchloriden liefert er Doppelverbindungen. Die *Kaliumverbindung*, $C_{18}H_{11}N_2OK.H_2O$, scheidet sich aus einer Mischung der alkoholischen Lösungen von Oxydichinolyl und Kaliumhydrat

bei langsamem Verdunsten aus. Sie bildet stark glänzende, anscheinend monokline, gelbrothe Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und durch Wasser zersetzt werden. Die *Bleiverbindung*, $(C_{18}H_{11}N_2O)_2Pb$, scheidet sich aus einer heifsen alkoholischen Lösung des Oxydichinolyls auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von nicht zu viel neutralem, essigsaurem Blei beim Stehen in gelinder Wärme in kleinen, schwach glänzenden, wasserfreien, mikroskopischen Blättchen aus. Erhitzt man das Oxydichinolyl mit Acetanhydrid und geschmolzenem, essigsaurem Natrium, so entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{11}N_2(OC_2H_3O)$, welches bei Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther und absolutem Alkohol bildet der Körper weifse, in Wasser nicht, in Aether schwer, in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° (uncorr.). Derselbe ist nicht unzersetzt flüchtig. Säuren wie Alkalien zerlegen dieses Acetylderivat schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Componenten. Das Oxydichinolyl addirt nur 1 Mol. Jodmethyl. — Die *(Py_α-Py_α-) Dichinolyl-α-disulfosäure*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, ist identisch mit der früher von Weidel[1]) beschriebenen α-Dichinolyldisulfosäure. Sie bildet sehr feine, weifse, schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser lösliche Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 . 5H_2O$, erscheint aus 50procentigem Alkohol in weifsen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und 50procentigem, kaum in absolutem oder 80procentigem Alkohol. Das *Kupfersalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3)_2Cu . 6H_2O$, erscheint aus verdünnter, siedender, wässeriger Lösung in hellbläulichgrünen, matten, mikroskopischen Kryställchen. Es löst sich spurenweise in Wasser. Wenn das Kaliumsalz mit 8 Thln. Aetzkali (fünf bis sechs Stunden) auf 220° erhitzt wird, bis eine in Wasser gelöste Probe beim Einleiten von Kohlensäure eine starke Abscheidung einer gelblichweifsen, krystallinischen Substanz und das eingedampfte Filtrat von letzterer beim Ansäuern keine Fällung mehr giebt, so entsteht ein *α-Dioxy-(Py_α-Py_α-)dichino-*

1) JB. f. 1881, 923 (α-Dichinolindisulfosäure).

lyl, $C_{18}H_{12}N_2O_2$. Zur Isolirung des letzteren löst man in viel Wasser, neutralisirt genau mit Schwefelsäure, suspendirt den gewaschenen Niederschlag in heifsem Wasser, bringt ihn durch Kalilauge in Lösung und sättigt das Filtrat in der Siedehitze mit Kohlensäure. Das Lösen in verdünnter Kalilauge u. s. w. wird so lange wiederholt, bis das Filtrat vom Dioxyderivat farblos ist. Das zum Schlusse aus siedendem Xylol umkrystallisirte Product stellt kleine, fast farblose, schwach glänzende, bei 239° (uncorr.) schmelzende Kryställchen vor. Es löst sich kaum in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, leicht in verdünnten Säuren, Alkalien und Eisessig. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verflüchtigt sich ein Theil der Substanz unzersetzt unter Verbreitung eines jasminartigen Geruches. Die Verbindungen mit Säuren und Basen sind leicht zersetzlich. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{12}N_2O_2 . 2HCl$, scheidet sich aus einer Lösung des α-Dioxydichinolyls in siedender, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in kleinen, zarten, hellgelben Nadeln aus, die durch Wasser und theilweise beim Erhitzen zerlegt werden. Das Salz schwärzt sich bei 285° und schmilzt bei 290 bis 292°. Wird das Dioxyderivat in siedendem Wasser vertheilt und durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht, so scheidet sich beim Erkalten ein zweites *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{22}N_2O_2 . HCl$, in feinen, glänzenden, verfilzten, gelben Nadeln aus. Eisenchlorid erzeugt eine schmutziggrüne Färbung. Das *Chloroplatinat*, $C_{18}H_{12}N_2O_2 . 2HCl . PtCl_4$, bildet kleine, sehr zersetzliche, röthlichgelbe Blättchen, welche sich aus der Lösung des Dioxydichinolyls in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid ausscheiden. Mit Acetanhydrid liefert das α-Dioxydichinolyl ein *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$, welches farblose, bei 169 bis 170° (uncorr.) schmelzende, glänzende Körner bildet, sich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther schon in der Kälte, noch leichter beim Erwärmen auflöst. Der nicht unzersetzt flüchtige Körper wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt. Ein aus einem Gemische von Aceton und Alkohol oder Aetheralkohol bei niedriger Temperatur auskrystallisirtes Präparat des Körpers erwies sich nach Březina als rhomboëdrisch. ξ war = 104°

26,3′. Die beobachteten Formen waren (100) und ($10\bar{1}$); die Winkel (100) : (010) = 70° 38,7′ und (100) : ($10\bar{1}$) = 54° 43,3′. — Die in Wasser leicht lösliche *(Py_α-Py_α-) Dichinolyl-β-disulfosäure*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, kugeligen Drusen, welche aus feinen Nadeln zusammengesetzt sind. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2$, erscheint aus 95 procentigem Alkohol als weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches sehr leicht in Wasser löslich ist. Das gleichfalls in Wasser leicht lösliche *Kupfersalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3)_2Cu$, wird durch Alkohol aus einer wässerigen Lösung als amorpher, hellbläulichgrüner Niederschlag abgeschieden. Das aus dieser β-Disulfosäure analog wie oben für das α-Dioxyderivat angegeben wurde, aber bei 210° dargestellte *β-Dioxy-(Py_α-Py_α-) dichinolyl*, $C_{18}H_{12}N_2O_2$, erscheint aus siedendem Alkohol in feinen, wolligen, matten Nadeln. Es löst sich schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer selbst in der Hitze in Aether, Benzol, Xylol und Chloroform, leicht in Eisessig, verdünnten Säuren und Alkalien. Der nur theilweise unzersetzt flüchtige Körper schmilzt oberhalb 305°. Er giebt mit Säuren und Alkalien Verbindungen. Das mit Hülfe von Acetanhydrid dargestellte *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{10}N_2(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt aus heifsem Essigäther in glänzenden, farblosen, anscheinend rhombischen, bei 216° schmelzenden Blättchen, die sich leicht in kochendem Essigäther, ferner auch in Alkohol und, schwieriger, in Aether lösen. — Durch Destillation des *α-Dioxy-*, des *β-Dioxy-* und des *α-Monooxydichinolyls* mit Zinkstaub entstand in allen Fällen wieder (Py_α-Py_α-) Dichinolyl. — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 280° geht die *α-Disulfosäure* fast vollständig in die β-Disulfosäure über. — Dieselben fassen die α-Disulfosäure als *(Py_α-Py_α-) Dichinolyldi-o-sulfosäure* und die β-Disulfosäure als *(Py_α-Py_α-) Dichinolyldi-p-sulfosäure* auf. — Um das *(Py_α-Py_α-) Dichinolyl* in besserer Ausbeute (30 bis 40 Proc. vom Chinolin) als früher [1]) zu gewinnen, trugen Dieselben in 1 kg trockenes Chinolin 80 g Natrium ein, erhitzten fünf bis sechs Stunden lang nur im Wasserbade und darauf während weiterer

[1]) Weidel, JB. f. 1881, 922.

sechs Stunden ganz allmählich bis schliefslich auf 160°. Der durch Erkalten entstehende Brei wurde mit Aether aufgeweicht, auf einem groben Siebe gesammelt, mit Aether gewaschen, getrocknet und nunmehr mit Wasser gewaschen. Es resultirte rohes Dichinolyl. Die ätherische Mutterlauge ergab durch Verdunsten ein Gemisch von Chinolin, *Tetrahydrochinolin*, Dichinolyl und anderen noch undefinirten Producten. Zur Abscheidung des Dichinolyls wurde das Gemisch destillirt, bis die Temperatur auf 310° stieg, und der Rückstand erkalten lassen, wobei nach Aetherzusatz das Dichinolyl auskrystallisirte. Das Filtrat lieferte etwa 250 g eines gelbrothen *Harzes*. Zur Reinigung wurde das obige rohe Dichinolyl aus Alkohol umkrystallisirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von heifsem Wasser mit wenig Chromsäure behandelt. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied sich auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chromsäure das schwer lösliche *Chromat* des Dichinolyls krystallinisch ab. Dasselbe giebt durch Zerlegung mit Sodalösung das Dichinolyl, welches noch zweimal aus Alkohol umzukrystallisiren ist. Aus dem bis 310° übergegangenen Theile des ätherischen Filtrates von der ersten Ausscheidung des rohen Dichinolyls wurden durch systematische, fractionirte Destillation das Chinolin und das Tetrahydrochinolin abgeschieden. Wegen der Bildung des letzteren Körpers ist anzunehmen, dafs das Dichinolyl bei dieser Methode im Sinne der Gleichung $5\,C_9H_7N = 2\,C_{18}H_{12}N_2 + C_9H_{11}N$ entstehe. — Das (*Py_α-Py_α-*) *Dichinolyl* liefert mit dem *Tetrahydrochinolin* eine intensiv gelbe *Doppelverbindung* (*Tetrahydrochinolin-Dichinolyl*), deren Reingewinnung wegen der grofsen Zersetzlichkeit des Körpers Schwierigkeiten darbietet. Der Schmelzpunkt lag zwischen 120 und 142°. Salzsäure färbt den Körper unter Zersetzung roth.

O. Fischer und H. van Loo[1]) berichteten in einer „Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des *β-Dichinolylins*“[2]) überschriebenen Abhandlung über weitere Derivate dieses Körpers. — Wird die Base mit überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer

[1]) Ber. 1886, 2471. — [2]) JB. f. 1884, 1381.

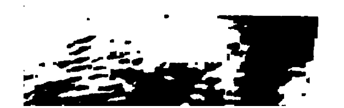
Lösung mehrere Stunden unter Druck auf 90 bis 100° erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten *β-Dichinolylinjodäthylat*, $C_{18}H_{12}N_2 . C_2H_5J$, in schönen, rubinrothen Krystallen als Hauptproduct aus. Aufserdem finden sich noch in sehr geringer Menge moosgrüne, weiche Nädelchen vor. Zur Reinigung des rothen Körpers verjagt man Jodäthyl und Alkohol und zieht mit heifsem Chloroform aus, welches die grüne Substanz aufnimmt. Das Jodäthylat ist sehr wenig beständig und liefert beim Kochen mit Alkohol oder Wasser wieder die ursprüngliche Base. Ein *Dijodäthylat* liefs sich nicht erhalten. — Eine kalte Chloroformlösung von β-Dichinolylin giebt mit einer Lösung von Brom in Chloroform sofort einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der durch Soda in gelbliche, bei 192° schmelzende Nädelchen verwandelt wird. Schweflige Säure entfärbt den Körper unter Bildung von schwefelsaurem Dichinolylin. Es handelt sich also um ein *Bromadditonsproduct.* Der obige rothe Niederschlag erwies sich nach dem Waschen mit Chloroform, Absaugen und Trocknen im Vacuum über Kalk als nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2 . Br_4$ zusammengesetzt. — Beim Erhitzen des Dichinolylins mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 180°, bis sich eine Probe klar in Natronlauge löst, entsteht *β-Dichinolylindisulfosäure*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3H)_2$. Das *Baryumsalz* der letzteren bildet kleine, concentrisch gruppirte Nädelchen. Das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 . 3H_2O$, stellt sehr schöne, weifse, glänzende Prismen vor, wenn es aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt wird. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus der concentrirten Lösung durch ein Gemisch von Alkohol und Aether in gelblichen Flocken gefällt. — Ueber die bei der Oxydation des β-Dichinolylins in Eisessiglösung mit Chromsäure erhaltene *ana-Chinolinmonocarbonsäure* [1]) tragen Dieselben Folgendes nach: Die Säure wurde jetzt durch Krystallisiren aus Wasser völlig farblos erhalten und schmolz alsdann schon bei 248 bis 249°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte die aus dem Chlorhydrate wieder abgeschiedene Säure. Das *salzsaure Salz* resultirt bei raschem Krystalli-

---

[1]) JB. f. 1884, 1381.

siren in sternförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung in schmalen, sehr schönen, flachen Prismen. Das *Chloroplatinat* (a. a. O.) ergiebt sich aus verdünnter, warmer Lösung in kreuzförmig vereinigten Krystallen oder kurzen, dicken, gelben Prismen, die wasserfrei sind. Die Säure scheint mit der von Skraup und Brunner[1]) aus m-Toluchinolin erhaltenen Chinolincarbonsäure identisch zu sein. Letztere wäre nach ihrer Bildungsweise, und somit auch die früher ana-Chinolincarbonsäure genannte Säure, als *m-Chinolinmonocarbonsäure*, und die seither mit letzterem Namen belegte Säure vom Schmelzpunkt über 357° als *ana-Chinolinmonocarbonsäure* zu bezeichnen. — Wird β-Dichinolylin in Schwefelsäure, verdünnt mit 1 Thl. Wasser, gelöst und tropfenweise mit concentrirter Chromsäurelösung versetzt, so erfolgt schon in der Kälte eine langsame Oxydation. Nachdem später erwärmt worden war, schied sich beim Erkalten neben etwas chromsaurem Dichinolylin ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper aus. Aus der Lösung des Productes in warmer Sodalösung fällte verdünnte Schwefelsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, der nach nochmaliger Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens in sehr verdünnt-alkoholischer Lösung mit Thierkohle längere Zeit gekocht wurde. Es ergaben sich darauf schön glänzende, bei 271 bis 273° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von *Pyridylchinolinmonocarbonsäure*, $C_{15}H_{10}N_2O_2$. Diese löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist einerseits eine einbasische Säure, andererseits auch eine Base und löst sich selbst in verdünnter Salzsäure leicht auf. Das Verhalten des neutralen Ammoniumsalzes gegen Metallsalzlösungen wurde untersucht. Das aus der verdünnten Lösung jenes Salzes durch Silbernitrat ausgefällte, schwach gelbe, voluminöse *Silbersalz*, $C_{15}H_9N_2O_2Ag$, ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, wird aber bei langem Kochen mit Wasser krystallinisch. Es ist ziemlich lichtbeständig. Wird dasselbe für sich erhitzt, so geht ein rasch erstarrendes Oel über, welches *Pyridylchinolin*, $C_{14}H_{10}N_2$, ist. Zur Reinigung destillirt

[1]) Dieser JB. S 897, 900, 901.



man dasselbe mit Wasserdampf, löst das Uebergehende in Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid. Dabei scheidet sich in geringer Menge das fast unlösliche Platindoppelsalz eines Nebenproductes aus. Das Filtrat enthält das in röthlichgelben, federartig gruppirten Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{10}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, des Pyridylchinolins. Zerlegt man das Salz mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat ein, fällt mit Natronlauge, extrahirt mit Aether und läfst den Auszug verdunsten, so hinterbleibt die freie Base in weifsen, glänzenden, bei 104° schmelzenden Prismen. — Nach den seitherigen Untersuchungen stellen Dieselben für das β-Dichinolylin, die Pyridylchinolincarbonsäure und das Pyridylchinolin die folgenden Formeln auf:

[-C=CH-CH=CH-N=C-]=[-CH=CH
-C=CH-], [-C=CH-CH=C-N=C-]=[-CH=CH-CH=CH-] resp.

[-C=CH-CH=CH-N=C-]=[-CH=CH
-C=CH-], [C(CO₂H)=CH-CH=C-N=CH] resp.

[-C=CH-CH=CH-N=C-]=[-CH=CH
-C=CH-], [CH=CH-CH=C-N=CH].

G. Jellinek[1]) machte Mittheilungen zur Kenntnifs des Claus'schen[2]) *Dichinolins*, $C_{18}H_{14}N_2$, aus *Anilin* und *salzsaurem Chinolin*, welches Dieser für identisch mit der von Williams[3]) aus Chinolin mittelst Natrium erhaltenen Base, $C_{18}H_{14}N_2$, angesehen hatte, während nach Weidel[4]) letztere Base (α-Dichinolin) die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ hat, so dafs du Mesnil[5]) ebenfalls die Identität der beiden Basen als ausgeschlossen ansah. Da nach Jellinek die Beschreibungen von Claus und du Mesnil über das Claus'sche Dichinolin zu den Eigenschaften der unreinen, von Weidel[4]) α-Dichinolin genannten Base, $C_{18}H_{12}N_2$,

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 351. — [2]) JB. f. 1881, 921 (Claus u. du Mesnil). — [3]) JB. f. 1878, 891; f. 1881, 920. — [4]) JB. f. 1881, 922. — [5]) Inaugural-Dissertation. Freiburg 1882.

aus Chinolin und Natrium stimmen, so hat Jellinek das Claus'sche Dichinolin nach den Angaben des Letzteren und von du Mesnil[1]) dargestellt und die Base, welche die von Diesen angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 120°) besafs, einem sorgfältigen Reinigungsverfahren unterzogen. Die Base wurde zu diesem Zwecke wiederholt aus Alkohol und Xylol, ihr Chlorhydrat mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und wieder als solche abgeschieden. Letztere liefs sich jetzt unzersetzt destilliren, erstarrte krystallinisch und war luftbeständig. Der gereinigte Körper wurde als ein *Monoamidophenylchinolin*, $C_{15}H_{12}N_2$, erkannt. Er hatte nicht mehr die von Claus und du Mesnil[1]) aufgeführten Charaktere. Die matten, gelblichweifsen Nadeln schmelzen bei 136,5° (uncorr.), lösen sich kaum in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in Benzol, Xylol Aether, Alkohol und Chloroform. Aus diesen Lösungen krystallisirt das Amidophenylchinolin in schönen Nadeln bis Drusen. Das *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{12}N_2 . 2HCl$, krystallisirt aus einer Lösung der Base in heifser, concentrirter Salzsäure beim Erkalten in farblosen, sehr hygroskopischen Drusen. Wasser zerlegt das Salz partiell unter Rothfärbung. Die gleiche Veränderung erfolgt beim Liegen des Chlorhydrats an der Luft. Das *Chloroplatinat*, $C_{15}H_{12}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, erscheint aus heifser Lösung der Base in concentrirter Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, glänzenden, gelben Plättchen, welche Wasser zersetzt. Wird das Amidophenylchinolin mehrere Stunden mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt und das Product wiederholt aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt, so resultirt das *Jodmethylat*, $C_{15}H_{12}N_2 . CH_3J$, als rothgelbes, krystallinisches Pulver, welches schwer von Wasser, leichter von Alkohol aufgenommen wird und bei etwa 220° unter Zersetzung schmilzt. Das vorliegende Amidophenylchinolin ist nicht identisch mit der gleichnamigen (m-)Base von v. Miller und Kinkelin[2]) aus Phenylchinolin. — Bei der Oxydation des Amidophenylchinolins aus Anilin und Chinolin mit übermangansaurem Kalium entstanden

---

[1]) JB. f. 1881, 921. — [2]) JB. f. 1885, 1017.

drei *Säuren*, nicht aber eine *Dipyridintetracarbonsäure* (Claus und du Mesnil[1]). Die eine von jenen Säuren ist in reinem Wasser fast unlöslich, dagegen in Aether und angesäuertem Wasser löslich. Die zwei anderen Säuren lösen sich in heifsem Wasser und in verdünnter Salzsäure. Sie können durch Umkrystallisiren aus diesen Lösungsmitteln von einander getrennt werden. Beide Säuren geben mit Eisenvitriol eine rothe Farbenreaction und beim Erhitzen mit Aetzkalk reichlich Pyridin. Eine von diesen beiden Säuren scheint Chinolinsäure (Schmelzpunkt 224°) zu sein; eine genaue Untersuchung derselben konnte wegen Mangels an Material nicht vorgenommen werden. — Die Darstellungsmethode des *Monoamidophenylchinolins* nach Claus und du Mesnil ersetzt man zweckmäfsig durch die folgende: Das Einwirkungsproduct von Anilin und salzsaurem Chinolin wird, nach der Behandlung mit Wasserdampf, mit viel Wasser ausgekocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Amidophenylchinolin in weifsen, verfilzten Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Xylol rein sind.

O. Hinsberg[2]) machte weitere[3]) Mittheilungen über *Chinoxaline*. Das *Dihydropseudooxytoluchinoxalin*[3]) aus 2 Mol. Chloressigäther und 3 Mol. m-p-Toluylendiamin schmilzt, frisch dargestellt, bei niedrigerer Temperatur als früher angegeben wurde, nämlich schon bei etwa 95°. Indessen ändert sich der Schmelzpunkt, und schmilzt ein frisch dargestelltes sowie zwei bis drei Tage unter dem Exsiccator getrocknetes Präparat zwischen 90 und 120°. Beim längeren Liegen an der Luft geht der Körper in eine bei 264° schmelzende und die Zusammensetzung eines *Oxytoluchinoxalins*, $C_9H_8N_2O$, zeigende Substanz über. Diese ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Mineralsäuren ergeben eine gelbe, an der Luft beständige Lösung. Das farblose Natriumsalz wird leicht von Natronlauge aufgenommen. Dieses Oxytoluchinoxalin entsteht auch, unter Wasserstoffentwickelung, beim Erhitzen des Dihydropseudooxytoluchinoxalinnatriums auf 100 bis 110°, anscheinend glatt nach der Gleichung $C_9H_9N_2ONa$

---

[1]) JB. f. 1881, 922. — [2]) Ber. 1886, 483. — [3]) JB. f. 1885, 848 f.

$.2H_2O = C_9H_7N_2ONa + 2H_2O + H_2$. Das bei 264° schmelzende Oxytoluchinoxalin bildet sich auch, wenn man durch eine Lösung des Natriumsalzes des Dihydropseudooxytoluchinoxalins in Wasser längere Zeit Luft leitet. Dieses Oxytoluchinoxalin scheint von dem früher [1]) beschriebenen (Schmelzpunkt 241°) verschieden zu sein. Ersteres änderte bei der Sublimation seinen Schmelzpunkt (264°) nicht wesentlich. Das von Plöchl [2]) beschriebene *Dihydrooxytoluchinoxalin* (Schmelzpunkt 265°) scheint kein einheitlicher Körper zu sein. — Die Reaction von *Monochloraceton* auf *m-p-Toluylendiamin* verläuft wesentlich nach der Gleichung $3C_7H_6(NH_2)_2 + 2CH_3COCH_2Cl = 2C_7H_6=[-N=CH-C(CH_3)=N-] + C_7H_6(NH_3Cl)_2 + H_4 + 2H_2O$. Nebenher entstehen anscheinend geringe Mengen einer wasserstoffreicheren *Base*. Man läfst unter gutem Schütteln das Chloraceton (2 Mol.) langsam zu der auf ca. 60° erhitzten wässerigen Lösung des Diamins (3 Mol.) hinzutröpfeln. Der Aetherauszug der basisch gemachten Flüssigkeit wird mit einer wässerigen Oxalsäurelösung geschüttelt, um unverändertes Toluylendiamin zu entfernen, die abgezogene ätherische Lösung mit Kalilauge geschüttelt, über festem Aetzkali getrocknet und destillirt. Es geht dann die neue Base — das *Methyltoluchinoxalin* (*Dimethylchinoxalin*), $C_7H_6=[-N=CH-C(CH_3)=N-]$ — bei 265 bis 270° über, unter Hinterlassung geringer Mengen eines Oeles. Zur Reinigung wird die Base mit verdünnter Schwefelsäure und etwas salpetrigsaurem Kalium erwärmt, sodann aus dem Filtrate wieder abgeschieden. Die weifsen Krystalle derselben werden bei längerem Liegen an der Luft roth, schmelzen bei 54° und sieden bei 267 bis 269° (uncorr.). Kaltes Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. lösen die Base in jedem Verhältnisse, heifses Wasser viel schwieriger. Der Körper gleicht auch in anderer Beziehung völlig dem Chinoxalin; Quecksilberchlorid giebt damit in wässeriger Lösung einen weifsen Niederschlag, Brom in Chloroformlösung ein schön krystallisirtes *Perbromid*. *Chinoxalin* und *Toluchinoxalin* erzeugen ebenfalls Perbromide, deren Zusammensetzung $C_8H_6N_2Br_2$ resp. $C_9H_8N_2Br_2$ ist. Acetanhydrid und salpetrige Säure greifen das

[1]) JB. f. 1885, 850. — [2]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (o-Nitroglycine).

Methyltoluchinoxalin auch in der Siedehitze nicht an. Läfst man Chloraceton (2 Mol.) auf Toluylendiamin (3 Mol.) ohne Zusatz eines Lösungsmittels reagiren, so treten theerige Producte auf und die Ausbeute an obigem Chinoxalin wird erheblich geringer. Auch entsteht dabei in geringer Menge noch eine flüssige Base, deren Siedepunkt bei 278 bis 282° (uncorr.) liegt und deren Zusammensetzung annähernd zu einem hydrirten Chinoxalinderivat stimmt. Das *Chloroplatinat*, $2\,C_{10}H_{10}N_2\,.\,H_2PtCl_6$, des Methyltoluchinoxalins (Dimethylchinoxalins) stellt gelbe Nädelchen vor. — *Isatin* (1 Mol.) und *m-p-Toluylendiamin* (1 Mol.) reagiren in der Hitze leicht auf einander. Der in siedendem Alkohol schwer lösliche Theil des Rohproductes krystallisirt aus einem Gemische von Eisessig und etwas Alkohol in gelben Nädelchen. Das so gewonnene *Isatylentoluchinoxalin*, $C_{15}H_{11}N_3$, ist auch in Wasser und Alkalilauge unlöslich, in concentrirten Säuren mit braunrother Farbe löslich. Wasser fällt es wieder aus. Alkohol nimmt es schwer, Eisessig leicht, Aether und Chloroform ziemlich leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°. Die Constitution der Base ist wahrscheinlich derjenigen des Carbazols verwandt.

J. Plöchl [1]) wendet sich gegen die Hinsberg'sche [2]) Auffassung des von Ersterem [3]) beschriebenen *Oxydihydrotoluchinoxalins* vom Schmelzpunkt 265° als eines Gemisches. Er führt aus, dafs der Körper durch eine glatte Reaction aus einer einheitlichen Substanz hervorgegangen sei und einen völlig constanten Schmelzpunkt gezeigt habe. Das Hinsberg'sche [4]) *Dihydropseudooxytoluchinoxalin* vom Schmelzpunkt 90 bis 120° sei entweder von obiger Verbindung verschieden oder es habe in demselben ein Gemisch vorgelegen.

O. Hinsberg [5]) hat *p-Monoamidochinoxalin* leicht aus (1,2,4)-*Triamidobenzol* und Glyoxal erhalten. Zur Darstellung des Triamidobenzols wird das durch Nitriren von Acetanilid leicht resultirende (*2*, *4*)-*Dinitro-acetanilid* mit verdünntem Alkohol und

---

[1]) Ber. 1886, 895. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) Dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Orthonitroglycine und ihre Reductionsproducte). — [4]) JB. f. 1885, 848; siehe auch die vorstehende Abhandlung. — [5]) Ber. 1886, 1253.

überschüssiger fester Soda einige Stunden hindurch unter Rückflufs gekocht und das dabei in nahezu theoretischer Ausbeute sich ergebende (2,4)-Dinitroanilin mit Zinn und mäfsig verdünnter Salzsäure (2 Vol. concentrirter Säure auf 1 Vol. Wasser) bei Wasserbadtemperatur reducirt, was sehr glatt geschieht. Um das entstandene salzsaure Triamidobenzol aus der meistens dunkelgrünen Flüssigkeit zu gewinnen, dampft man letztere auf dem Wasserbade bis zur anfangenden Krystallisation ein und fügt etwas concentrirte Salzsäure, sowie 1 Vol. Alkohol hinzu. Das salzsaure Salz scheidet sich alsdann als bräunliche oder grüne krystallinische Masse ab, welche direct zur Darstellung des p-Amidochinoxalins verwendbar ist. Um das *Chlorhydrat*, $C_6H_9N_3 . 2HCl$, des (1,2,4)-Triamidobenzols rein zu erhalten, wird jenes in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol und wenig Salzsäure nochmals gefällt und eventuell diese Operation abermals wiederholt. Das so gewonnene Salz stellte etwas grau gefärbte Nädelchen vor, die an der Luft beständig waren. Es löste sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und starker Salzsäure. Mit Eisenchlorid gab es eine intensive rothe Färbung. Zur Gewinnung des freien Triamidobenzols übergiefst man das trockene Chlorhydrat mit concentrirter Kalilauge und schüttelt die noch etwas warme Lösung mit einer Mischung von Chloroform und Aether aus. Beim Verdunsten dieses Auszuges hinterbleibt in der Regel eine amorphe, bräunliche Masse; einmal schied sich jedoch aus der erkalteten Flüssigkeit das Triamin in ziemlich grofsen, farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich an der Luft sofort tief roth färbten und schon unterhalb 100° schmolzen. Die Base löst sich sehr leicht in Wasser und wird sogar durch letzteres der Aetherlösung entzogen. Die wässerigen Auflösungen sind meistens stark grün gefärbt und werden auf Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid sofort roth. — Um das *p-Amidochinoxalin* darzustellen, löst man das rohe, salzsaure Triamidobenzol in Wasser, fügt Magnesia hinzu, erwärmt gelinde und setzt einen geringen Ueberschufs der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals hinzu. Die Chinoxalinbase bildet sich alsdann fast sofort. Sie läfst sich durch wiederholtes Ausziehen der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform

und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes des letzteren aus Aether oder wenig Wasser in reinem Zustande erhalten. Zu Folge seiner Bildungsweise hat das p-Amidochinoxalin die Constitution [–C=CH–CH=C(NH$_2$)–CH=C–]=[–N=CH–CH=N–]. Dasselbe erscheint aus Aether in gelben Nädelchen, aus Wasser in grofsen, compacten Krystallen, die anscheinend wasserhaltig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 158 bis 159°. In Wasser, Alkohol und Chloroform löst sich der Körper sehr leicht, in Aether und Benzol schwieriger. Die Auflösungen in Aether und Chloroform fluoresciren gelbgrün. Die Verbindung sublimirt fast unzersetzt. Die Lösungen in concentrirten Mineralsäuren sind intensiv violett gefärbt und werden beim Verdünnen braunroth. Eisessig nimmt die Base mit braunrother Farbe auf. Die seither dargestellten *Salze* enthalten nur 1 Mol. einbasische Säure auf 1 Mol. der Base. Das durch Eindampfen einer salzsauren Lösung der letzteren bis zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Fällen mit Aether sich ergebende *Chlorhydrat* bildete braune, grün schimmernde Blättchen von der Zusammensetzung $C_8H_7N_3 . HCl$. Es zersetzt sich bei etwa 215°. Das *Chloroplatinat*, welches in üblicher Weise dargestellt wurde, hatte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $(C_8H_7N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$. Es bildete ziegelrothe, schwer lösliche Nädelchen. Das *Sulfat*, $(C_8H_7N_3)_2 . H_2SO_4$, wird aus einer concentrirten, wässerigen Lösung der Base durch verdünnte Schwefelsäure als ziegelrothes Pulver gefällt, welches ziemlich schwer von Wasser und Alkohol aufgenommen wird. In wässerigen Lösungen der Base erzeugen salpetersaures Silber und Quecksilberchlorid gelbe, in Salpetersäure resp. Salzsäure lösliche Niederschläge. Aus einer Lösung der Base in Chloroform schlägt Brom rothe Kryställchen nieder, die vielleicht ein *Perbromid* vorstellen. Salzsäure und salpetrigsaures Kalium erzeugen mit der Base in wässeriger Flüssigkeit einen braunrothen, schwer löslichen Farbstoff.

Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine, Indigo.

Th. Curtius[1]) besprach weiter[2]) die *Diazoverbindungen der Fettreihe.* Während die *Diazoverbindungen aus den freien Amidosäuren der Fettreihe* nicht existenzfähig sind, lassen sich die *Salze, Aether* und *Amide* jener Diazoderivate darstellen[2]). Bei der Einwirkung eines Nitrits auf das Chlorhydrat eines *Amidosäureäthers der Fettreihe* entsteht zunächst das *salpetrigsaure Salz* des letzteren, welches spontan oder nach Zusatz eines wasserentziehenden Mittels (z. B. verdünnter Schwefelsäure) in das *Diazoderivat* des *Amidosäureäthers* übergeht. Diese sogenannten Diazoverbindungen enthalten das zweiwerthige Radical (die sogenannte Diazogruppe) C=[-N=N-] und sind als Fettsäureäther zu betrachten, in welchen 2 Atome Wasserstoff eines Methyls oder Methylens durch -N=N- vertreten sind. In dieser Weise leiten sich der *Diazoëssigsäure-Aethyläther*[2]), $[-N=N-]=CH-CO_2C_2H_5$, und der *Diazosuccinaminsäure-Aethyläther*, $(CONH_2)C(=N_2)-CH_2-CO_2C_2H_5$[3]), vom Essigäther, $(CH_3)CO_2C_2H_5$, und Succinaminsäureäther, $(NH_2)CO-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$, ab. Dafs diese Auffassung jener Diazoverbindungen die richtige ist, zeigt die glatte Ersetzbarkeit der 2 Atome Stickstoff in jenen Körpern durch 2 Atome Jod[4]) und ihre Verwandlung[4]) mittelst Zinkstaub und Eisessig in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure. — Der *Dibrom-* und der *Dijodbernsteinsäure-Aethyläther* aus Diazobernsteinsäurediäthyläther[5]) bleiben bei sehr niedriger Temperatur flüssig, ebenso der *Dibromsuccinaminsäure-Methyl-* und *-Aethyläther*, nicht aber der *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther* aus Diazosuccinaminsäureäthyläther[5]). — Dafs die als *Diazobernsteinsäure-Diäthyläther* bezeichnete Verbindung thatsächlich die (unsymmetrische) Formel $(COOC_2H_5)C(=N_2)CH_2-CO_2C_2H_5$ eines Diazo- und nicht die symmetrische

[1]) Habilitationsschrift. Erlangen 1886. — [2]) JB. f. 1883, 1039; f. 1884, 794, 1086; f. 1885, 676, 1028, 1033, 1446. — [3]) JB. f. 1885, 1035. — [4]) Siehe die citirten früheren Abhandlungen. — [5]) JB. f. 1885, 1033.

Constitution $(CO_2C_2H_5)$ CH–N=N–CH $(CO_2C_2H_5)$ eines Azoderivates hat, zeigt ihr Verhalten bei der Reduction durch Zinkstaub und Eisessig, wobei sie glatt Ammoniak und Asparaginsäure-Diäthyläther, $(CO_2C_2H_5, NH_2)$=CH–CH_2–$CO_2C_2H_5$ liefert. — Aus reinem *schwefelsaurem Diazobenzol* läfst sich die Base durch Barytwasser abscheiden, ohne dafs freier Stickstoff entweicht. Zieht man sofort mit Aether aus und läfst diese Lösung verdunsten, so resultirt neben wenig Diphenyl eine gelbe, bei Zimmertemperatur flüssige, sehr flüchtige, schwache *Base* von starkem, an Rosenwasser erinnernden Geruche, die nach der Destillation mit Wasserdampf in einer Kältemischung zu einer strahlig-krystallinischen gelben Masse vom Schmelzpunkt — 3° erstarrt. Dieselbe enthält auf drei Benzolreste nur zwei Atome Stickstoff. Das *Sulfat* des *m-Diazobenzoësäure-Aethyläthers* verhält sich bei genauem Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Kaliumhydrat genau wie das Diazobenzolsulfat. Aus dem flüssigen, gelben, beständigen *Producte* liefs sich durch Schwefelsäure nicht wieder das ursprüngliche Sulfat regeneriren. Jener Körper ist nicht der freie Diazoäther, sondern er enthält weniger Stickstoff als dieser. Die beiden Substanzen entwickeln beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien keinen Stickstoff. — Beim Schütteln der in absolutem Aether suspendirten trockenen, reinen *Chlorhydrate der Amidosäureäther* oder einer *Aminbase der Fettreihe* mit Silbernitrit entstehen die *Nitrite* der Amidokörper. Zur Isolirung der Nitrite wird der Niederschlag mit Aether gewaschen, mit kaltem absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lassen. Dabei resultiren die Nitrite [1]) als beständige, theilweise schön krystallisirende Salze. Die Nitrite der Amidosäureäther der Fettreihe geben durch Abspaltung von Wasser leicht die betreffenden *Diazoverbindungen*. — Werden in ganz analoger Weise *salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Amidobenzoësäureäther* mit salpetrigsaurem Silber behandelt, so entsteht weder ein Nitrit noch auch eine Diazoverbindung, sondern *Diazoamidobenzol* resp. *m-Diazoamidobenzoësäureäther*. — Reines *Mono-*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 795 (Diazoëssigsäureäther).

äthyl- oder *-methylaminchlorhydrat* reagirte in concentrirter wässeriger Lösung mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Silbers selbst bei jahrelangem Contacte nicht. — *Salzsaures Anilin* oder *salzsaurer m-Monoamidobenzoësäureäther* ergaben bei gleicher Behandlung sofort die Diazoamidoderivate, ohne dafs es dabei auf die Mengenverhältnisse der reagirenden Körper ankam. — Die sogenannten *Diazoverbindungen der Fettreihe* besitzen eine andere Constitution als die aromatischen Diazoderivate. Sie theilen mit letzteren manche Eigenschaften, so die Abspaltbarkeit des Stickstoffs in freiem Zustande; andererseits ergeben sich aber auch sehr charakteristische Unterschiede. Während die Diazobenzoësäure beim Kochen mit Wasser Stickstoff und Oxybenzoësäure giebt, liefert die *Diazoëssigsäure* dabei in ganz entsprechender Weise Stickstoff und *Glycolsäure.* Auch das Verhalten beider Körperclassen gegen Salzsäure, Alkohol u. s. w. ist ein ganz ähnliches. Das aus seinen Verbindungen abgeschiedene freie *Diazobenzol* resp. auch die freie *Diazobenzoësäure* liefern nach derselben Gleichung wie Diazoëssigsäure unter Abspaltung von 3 Mol. Stickstoff complicirt zusammengesetzte Körper, sogenannte *Azinverbindungen* [1]). So entsteht aus freiem Diazobenzol (siehe oben), $4\,C_6H_4N_2(+H_2O)$, *Azindiphenyl*, $C_{24}H_{16}N_8(+H_2O)$ [2]) $+ 3N_2$, aus m-Diazobenzoësäure, $4\,C_6H_3N_2COOH$ [3]) $(+H_2O)$, *Azindiphenyldicarbonsäure*, $C_{28}H_{16}N_2O_8\ (+H_2O) + 3\,N_2$, und aus Diazoëssigsäure, $4\,CHN_2CO_2H$, *Azinbernsteinsäure*, $C_4H_8N_2O_8$ [4]) $+ 3\,N_2$. Die Diazoëssigsäure erleidet indessen diese Umwandlung erst in der Hitze. Aus den *Diazoderivaten* der Fettsäureäther können *Diazoamidoverbindungen* nicht gewonnen werden. Die früher von Demselben [5]) als *Diazoamidoëssigsäureäther* bezeichnete Substanz dürfte nur das unreine *Nitrit* des *Amidoëssigsäureäthers* gewesen sein. — Curtius hält es für möglich, dafs im *Diazoëssigäther* und in den anderen analogen Verbindungen der Fettreihe der Stickstoff als einwerthiges Element fungire. — Derselbe giebt

---

[1]) JB. f. 1885, 1036. — [2]) Sogen. braunrothe Substanz, $C_{24}H_{18}N_2O$, vgl. Griess, JB. f. 1866, 447. — [3]) JB. f. 1870, 690. — [4]) JB. f. 1885, 1036. — [5]) JB. f. 1884, 796.

sodann eine sehr umfangreiche Zusammenstellung Seiner Untersuchungen über die Diazoverbindungen der Fettreihe, welche grofsentheils schon früher [1]) besprochen worden sind. Nachzutragen ist Folgendes. — Wird das *Chlorhydrat* eines *Amidosäureäthers* der *Fettreihe* in concentrirter wässeriger Lösung mit einem Wasser entziehenden Mittel (überschüssiger Säure) und einem salpetrigsauren Salze zusammengebracht, so fällt der entsprechende *Diazofettsäureäther* als gelbes, schwer in Wasser lösliches, leicht durch Aether ausziehbares Oel nieder [2]). Diese Reaction ist eine ganz allgemeine, indem *Glycin* (Glycocoll), *Alanin*, *Tyrosin*, *Leucin*, *Amidomalonsäure*, *Asparaginsäure* und *Glutaminsäure* in Form ihrer *Ester* sich in obiger Weise verhalten [3]). Die Reaction kann zum Nachweis der *Amidnatur stickstoffhaltiger Substanzen* dienen, deren allgemeines Verhalten demjenigen der *Amidosäuren* entspricht. Man übergiefst zu diesem Zwecke einige Centigramme der betreffenden Substanz mit absolutem Alkohol, leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, verjagt den Alkohol, setzt wieder einige Tropfen von letzterem hinzu, verdampft nochmals, um die überschüssige Salzsäure auszutreiben, löst das hinterbleibende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche *Chlorhydrat* des *Amidofettsäureäthers* in möglichst wenig kaltem Wasser, überschichtet mit viel Aether und setzt einen Tropfen concentrirter wässeriger Natriumnitritlösung hinzu. Die wässerige Flüssigkeit wird rasch gelb und trübe, und entwickelt etwas Stickstoff. Es wird sofort mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug mit etwas verdünnter Sodalösung gewaschen und verdunsten lassen, wobei die *Diazoverbindung* des betreffenden *Fettsäureäthers* in gelben, meistens sehr eigenthümlich riechenden Oeltröpfchen hinterbleibt, welche mit Mineralsäuren sehr heftig Stickstoff entwickeln. — Zur Darstellung der *salzsauren Amidofettsäureäther* bringt man die Amidosäuren oder ihre Chlorhydrate in absoluten Alkohol, leitet Salzsäuregas ein, bis Alles in Lösung gegangen ist, und läfst erkalten. Es krystallisirt alsdann das Chlorhydrat des Amidosäureäthers,

---

[1]) Siehe die früheren Abhandlungen. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1039 (Diazoessigäther). — [3]) Vgl. JB. f. 1884, 794.

eventuell nach dem Einengen und Stehenlassen über Aetzkalk, aus. — Die *Chlorhydrate* der *Glycocollester* sind etwas hygroskopisch. Sie krystallisiren sehr gut, sind schon in kaltem Alkohol leicht löslich und besitzen meistens einen scharfen Schmelzpunkt. Ihre Darstellung verläuft völlig glatt. Das *Chlorhydrat*, $(CO_2CH_3)-CH_2-NH_2.HCl$, des *Methyläthers* bildet grofse, anisotrope, bei 195° schmelzende Prismen von den Löslichkeitsverhältnissen des *salzsauren Glycocolläthyläthers* [1]). Letzteres Salz, $(CO_2C_2H_5)-CH_2-NH_2.HCl$, stellt lange, anisotrope, farblose Nadeln vor. Das leicht lösliche *Chloroplatinat* krystallisirt in Nadeln. *Salzsaurer Glycocollallyläther* krystallisirt schwer und bildet zwischen 170 und 180° schmelzende, ziemlich schwer in kaltem Alkohol lösliche Blättchen. *Salzsaurer Glycocollamyläther* $(CO_2C_5H_{11})-CH_2-NH_2.HCl$ blieb über Aetzkalk syrupös. Er gab mit salpetrigsaurem Natrium die reine *Diazoverbindung*. *Salzsaurer Tyrosinmethyläther* bildet bei 185 bis 186° schmelzende Prismen; *salzsaurer Leucinmethyläther* lange Nadeln. Beide letzteren Salze sind sehr leicht krystallisirt zu erhalten. Die *salzsauren Asparaginsäure-Mono-* und *-Dialkyläther* sind bereits [2]) beschrieben worden. Der früher als *salzsaurer Asparaginsäure-Monoäthyläther* bezeichneten Verbindung kommt die Formel $(CO_2H)CH_2-CH(NH_2)CO_2C_2H_5.HCl$ zu und nicht $(CO_2H)CH_2-CH(NH_2)CO_2C_2H_5.{}^1/_2HCl$, welche letztere Formel vielmehr ein anderes Salz vorstellt (siehe unten). Jenes neutrale Salz (Schmelzpunkt 199 bis 200°) entsteht durch Einwirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Asparaginsäure. Nur das *halbfach-salzsaure Salz* lässt sich aus Alkohol unverändert umkrystallisiren, zum Unterschiede von den Chlorhydraten der übrigen Asparaginsäureäther. Es entsteht durch Behandeln des unreinen salzsauren Diäthyläthers mit wenig Soda und bildet lange, bei 180 bis 181° schmelzende Prismen. — *Salpetrigsaurer Glycocolläthyläther*, $NH_2-CH_2-CO_2C_2H_5.NO_2H$, erscheint in grofsen, farblosen, sehr leicht in Wasser, leicht in kaltem Alkohol, nicht in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. löslichen Prismen, die sich bei etwa 40° zersetzen und beim Uebergiefsen mit überschüssiger

---

[1]) JB. f. 1883, 1039. — [2]) JB. f. 1885, 1033.

Salzsäure salpetrige Säure entwickeln. — *Salpetrigsaures Monoäthylamin* krystallisirt nicht, ist aber sehr beständig beim Aufbewahren. — *Salpetrigsaures Benzylamin* erscheint aus Alkohol in grofsen, glänzenden, bei 90° unter starker Zersetzung schmelzenden Prismen. — Die *Nitrite* der Amidofettsäureäther sind übrigens sehr geneigt, unter Wasserabgabe in Diazoverbindungen überzugehen. So wird salpetrigsaurer Glycocolläther schon bei Handwärme in dieser Weise zersetzt, indem Wasser und *Diazoëssigäther* entstehen. Ueber Schwefelsäure verdunstet salpetrigsaurer Glycocolläther in Folge der gleichen Zersetzung und der Absorption der Producte durch die Säure vollständig. Bei der Behandlung der Nitrite mit Wasserdampf geht die reine Diazoverbindung in nahezu theoretischer Ausbeute über. Lösungen von salzsaurem Glycocolläther und Natriumnitrit in Wasser reagiren erst bei langem Stehen oder beim Erwärmen oder nach Zusatz eines Wasser entziehenden Mittels auf einander. — *Salzsaures Monomethyl-* oder *-äthylamin* reagirten mit salpetrigsaurem Natrium unter gleichen Umständen selbst nicht innerhalb eines Jahres. Eine Spur Säure leitete aber sofort die Umsetzung ein. — Zur Darstellung des *Diazoëssigsäure-Aethyläthers* (siehe a. a. O.) löst man salzsauren Glycocolläther [1]) (50 g) in möglichst wenig Wasser, fügt Natriumnitrit (1 Mol.) in concentrirter wässeriger Lösung und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, worauf sofort die Ausscheidung des Diazoëssigäthers beginnt. Dieser wird sogleich mit Aether ausgezogen und die von letzterem getrennte Flüssigkeit noch so oft in gleicher Weise ausgeschüttelt, als sich auf Zusatz von wenig Schwefelsäure eine Trübung zeigt. Gegen das Ende der Reaction entweicht bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure salpetrige Säure. Man kann alsdann durch abwechselndes Versetzen, einerseits mit salpetrigsaurem Natrium (etwa 15 g), andrerseits wenig Schwefelsäure die Ausbeute noch erheblich steigern. Die Aetherauszüge werden mit verdünnter Sodalösung und Wasser entsäuert, mit Chlorcalcium getrocknet und vorsichtig abdestillirt,

[1]) Dieser Aether läfst sich aus Sodalösung theilweise unzersetzt umkrystallisiren.

bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Das durch Destillation (je 15 bis 20 g) mit 1 Vol. kalt gesättigter Barytlösung und Wasserdampf übergetriebene Product wird mit ganz reinem Aether ausgezogen, diese Lösung zwei Wochen lang über Chlorcalcium gestellt, der Aether abdestillirt und der Rückstand erhitzt, bis die Temperatur der Flüssigkeit 95° erreicht. Die Diazoëssigäther mit niederem Radical sind schon mit Aetherdampf erheblich flüchtig. Die Ausbeute belief sich oft auf 85 bis 90 Proc. der theoretischen. Diese Methode dient zur Darstellung der verschiedenen *Aether* der *Diazoëssigsäure*. Der in Wasser ziemlich leicht lösliche *Methyläther* wurde in weniger guter Ausbeute erhalten. Der *Amyläther* ist in Wasser unlöslich. Die Aether der Diazoëssigsäure sind Flüssigkeiten, welche erst in sehr niedriger Temperatur erstarren. Sie haben einen eigenthümlichen feinen Geruch und eine rein citronengelbe Farbe. Bei stark vermindertem Druck sieden sie unzersetzt; ebenso gehen sie beim schnellen Destilliren unter Luftdruck zum gröfsten Theile unverändert über, während der Rest meistens schwach verpufft. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf nimmt mit der Gröfse des Alkylradicals zu, die Löslichkeit in Wasser dagegen ab. Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn u. s. w. lassen sich in allen Verhältnissen mit den *diazotirten Fettsäureäthern* mischen. — *Diazoëssigsäure-Methyläther*, $CHN{=}NCO_2CH_3$, bildet eine citronengelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, feinem Geruche, die unter 721 mm Druck bei 129° siedet, bei 21° das spec. Gewicht 1,139 zeigt, bei Winterkälte nicht erstarrt und sich in Wasser etwas löst. Der *Aethyläther*, $CHN{=}NCO_2C_2H_5$ [1]), erstarrt in einem Gemische von Aether und fester Kohlensäure zu einer blätterigen, bei — 24° schmelzenden Masse. Er siedet bei 143 bis 144° (721 mm Druck [2]) und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,073. Er brennt nach schwachem Anwärmen mit etwas leuchtender Flamme, explodirt nicht durch Stofs oder Schlag, dagegen äufserst heftig bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure [2]) oder beim Erhitzen mit organischen Nitroverbindungen (z. B. Nitro-

---

[1]) JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — [2]) JB. f. 1884, 795.

aldehyden). Der Methyläther zeigte die erwartete Dampfdichte. Der *Amyläther*, $CHN{=}NCO_2C_5H_{11}$, ist eine citronengelbe Flüssigkeit von intensivem Fruchtäthergeruche, die unter 721 mm Druck bei etwa 160° siedet und sich nicht in Wasser löst. Die früher [1]) erwähnte *Verbindung* von *Diazoëssigäther* und *Natriumalkoholat* scheint die Zusammensetzung $CNaN_2CO_2C_2H_5 . C_2H_5ONa$ einer *Doppelverbindung* von *Natriumdiazoëssigäther* mit Natriumalkoholat zu haben. Diese und die analogen *Verbindungen* aus den anderen *Diazoëssigäthern* mit Natriumalkoholat zerfließen an feuchter Luft sehr bald zu rothen Flüssigkeiten. Aus ihren wässerigen Lösungen scheidet Kohlensäure nicht wieder die Diazoessigäther ab. Beim Uebergießen mit Säuren ergeben die Verbindungen unter Gasentwickelung geringe Mengen eines schwer löslichen, weißen Pulvers, beim starken Erhitzen reichliche Mengen von Cyaniden. — *Diazoacetamid*, $CHN{=}NCONH_2$ [2]), löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Die analog dem Aethyläther [3]) sich ergebenden übrigen *Diazosuccinaminsäureester*, $(CO_2R)H_2C-CN_2(CONH_2)$, sind gelbe, sehr leicht krystallisirende Substanzen, die unter Zersetzung schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Aether, ziemlich schwer in Eiswasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol, aus welchen sie unzersetzt umkrystallisirt werden können. Der *Methyläther*, $(CO_2CH_3)H_2C-CN_2(CONH_2)$, erscheint aus Aether oder Alkohol in langen, goldgelben, bei 84° schmelzenden Prismen. — *Aldehydammoniak* zeigt in saurer, wässeriger Lösung gegen salpetrige Säure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Es bildet damit eine citronengelbe, flüssige, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtige, genau wie Campher riechende *Base*. Diese löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie siedet unter 35 mm Druck unzersetzt bei 95°, unter Luftdruck mit starker Zersetzung bei etwa 170°. Aus der ätherischen Lösung fällt trockenes Salzsäuregas ein weißes, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliches *Chlorhydrat* in weißen Nädelchen. Aus diesem Salze läßt sich die ursprüng-

---

[1]) JB. f. 1884, 796. — [2]) JB. f. 1885, 1029. — [3]) Daselbst S. 1035.

liche Base nicht wieder abscheiden. Diese ist keine einfach zusammengesetzte *Diazoverbindung*, sondern ist aus 3 Mol. Aldehydammoniak entstanden und enthält auf 3 Mol. Aldehyd 2 Atome Stickstoff. Beim Kochen mit Säuren entfärbt sie sich ohne namhafte Gasentwickelung. — Die *Diazoverbindungen* der *Fettsäuren* zeigen grofse Neigung, den Stickstoff abzuspalten, indem sich entweder ein oder mehrere Moleküle der Substanz an der Reaction betheiligen und entweder beide Stickstoffatome austreten oder nur eines derselben. Die erstere Art der Zersetzung erfolgt im Allgemeinen unter der Einwirkung fremder Körper (Wasser, Halogene, Säuren, Aldehyde u. s. w.), die zweite bei Ausschlufs fremder Substanzen [1]). Die beiden Reactionen sind indessen nur sehr selten ganz scharf von einander getrennt. Die zweite begleitet die erstere gewöhnlich dann in stärkerem Grade, wenn die einwirkenden Körper die Diazoverbindung schwer angreifen. Am heftigsten unter allen Substanzen wirken Mineralsäuren, Halogene und Halogenwasserstoffe auf *Diazoverbindungen* der *Fettreihe* ein, am langsamsten *Kohlenwasserstoffe*. Die beiden austretenden Stickstoffatome werden dabei durch andere einwerthige Elemente oder Reste ersetzt [2]). — Zur sehr annähernden Bestimmung des *Diazostickstoffs* in den Diazoverbindungen der Fettreihe kann man entweder die Lösungen der ganz reinen Körper in Aether, Benzol u. s. w. mit einer titrirten Lösung von Jod in einem indifferenten Medium versetzen, bis die Farbe aus Citronengelb in Roth übergeht, oder besser die Körper mit sehr verdünnter Schwefelsäure kochen und den entwickelten Stickstoff messen. — Die Einwirkung *organischer Säuren* auf *Diazoessigester* in der Wärme [3]) wird am besten bei Gegenwart von etwas Toluol vorgenommen, um Explosionen zu vermeiden. Die Producte werden in Aether gelöst, der Auszug mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und der Aether verdunsten lassen oder abdestillirt. Die Ausbeute an krystallisirtem Producte beträgt bis zu 80 Proc. der theoretischen. Der *Hippuryl-*

---

[1]) Bildung der Azinverbindungen; vgl. JB. f. 1885, 1033, 1035. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 1040; f. 1884, 795. — [3]) JB. f. 1884, 795.

glycolsäure-Aethyläther [1]), $C_6H_5CO{-}NH{-}CH_2CO_2{-}CH_2(CO_2C_2H_5)$, erscheint aus Weingeist in farblosen, langen Prismen, aus Benzol in Täfelchen, aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 72° (unzersetzt). Er löst sich in Benzol, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in kaltem Aether schwer, in kaltem Wasser nicht, in heifsem schwer. Letzteres zersetzt ihn beim Kochen nicht. In der Wärme riecht der Aether geraniumartig. Beim Destilliren erstarrte ein Theil des Destillates zu einem in farblosen, bei 172° schmelzenden Blättern krystallisirten *Körper*. — Das Einwirkungsproduct trockener, gasförmiger Flufssäure [1]) auf *Diazoessigäther*, gelöst in Aether, ging vollständig zwischen 100 und 120° als stechend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die viel Fluor enthielt und wahrscheinlich *Monofluoressigäther* vorstellte. — In einer ätherischen Lösung von *Diazoëssigäther* erzeugt Jod den *Dijodessigsäure-Aethyläther*, $CHJ_2{-}CO_2C_2H_5$ [2]). Nach dem Waschen der Lösung mit Sodalösung und Wasser sowie Trocknen über Aetzbaryt hinterbleibt beim Verdunsten jener Aether als hellgelbe, sehr schwere Flüssigkeit, die sich beim Destilliren unter Abgabe von Jod zersetzt. Wird der Aether mit 2 Vol. concentrirtem, wässerigem Ammoniak überschichtet und stehen lassen, so erstarrt er zu einer harten Masse, die *Dijodacetamid* [3]) enthält. Durch Verdunsten einer Lösung des letzteren in concentrirter Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid erhält man ein *Chloroplatinat*, welches beim Umkrystallisiren wieder zerfällt, indem es Dijodacetamid liefert. Bei anhaltendem Kochen des Dijodacetamids mit Wasser entsteht in geringer Menge ein in feinen Nadeln krystallisirender, in Wasser leicht löslicher *Körper*, der bei 160° gelb wird und bei 168° unter Rothfärbung schmilzt. Derselbe löst sich schwer in Alkalilaugen und entwickelt mit diesen in der Hitze Ammoniak. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stöfst er Joddämpfe aus. Aus der Mutterlauge vom Dijodacetamid krystallisiren beim Eindampfen grofse Tafeln aus, die wahrscheinlich aus *dijodessigsaurem Ammo-*

---

[1]) JB. f. 1884, 795. — [2]) Perkin und Duppa, JB. f. 1860, 316. — [3]) JB. f. 1885, 1030.

nium bestehen. Der Körper löst sich leicht in Wasser und liefert schon mit kalter Kalilauge Ammoniak. Er färbt sich bei 135° gelb und schmilzt unter Rothfärbung bei 146 bis 147°, ohne Jod abzugeben. — Zur Darstellung von *unsymmetrischem Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther*, $(CONH_2)CJ_2-CH_2(CO_2C_2H_5)$, wird in eine ätherische Lösung des *Diazosuccinaminsäure-Aethyläthers* [1]) Jod eingetragen, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Der sich ausscheidende Körper wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er bildet lange, fast weifse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 110° dunkelorange werden, bei 128° erweichen und bei 134° geschmolzen sind. Bei 150° giebt er Jod ab. Im Dunkeln wird die Verbindung sehr rasch braun, am Lichte dann rasch wieder weifs. Der *unsymmetrische Dibromsuccinaminsäure-Aethyl-* und *-Methyläther*, welche analog dem Jodderivate erhalten werden, sind gelbliche, bei —10° noch flüssige Substanzen. — *Aldehyde* reagiren mit *Diazoëssigestern* unter Bildung von *Ketonsäureestern*, nach der allgemeinen Gleichung $CHN_2CO_2X + RH = CH_2RCO_2X + N_2$ [2]). Indessen treten nur jene Aldehyde leicht in Reaction, deren Siedepunkte von denjenigen der betreffenden Diazoëssigester nicht zu weit entfernt liegen. Ferner vereinigen sich meistens, namentlich wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft, 2 Mol. des entstandenen Ketonsäureesters mit 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu complicirteren Körpern [3]), die sehr oft nur schwer zu isoliren sind. — Bei der Darstellung des *Benzoylessigäthers* [2]) und der früher angegebenen weiteren Verarbeitung entsteht stets in beträchtlicher Menge die freie *Benzoylessigsäure* [3]), selbst wenn die Operationen bei 0° ausgeführt werden. Der *Benzaldibenzoylessigsäure-Aethyläther* [4]) wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nicht verändert. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung nicht. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt der Aether nicht. *Paraldehyd* und *Diazoëssigäther* geben in der Siedehitze Spuren

---

[1]) JB. f. 1885, 1035. — [2]) Vgl. Buchner und Curtius, JB. f. 1885, 1446. — [3]) JB. f. 1882, 950; f. 1883, 1199; f. 1884, 1259, 1261. — [4]) JB. f. 1885, 1447.

von *Acetessigäther*. Es erfolgt nur schwer eine Einwirkung. Das dabei entstehende weitere Product ist noch näher zu untersuchen. Die *Nitrobenzaldehyde*, *Zimmtaldehyd* und namentlich *Salicylaldehyd* reagiren ebenfalls in der Hitze mit *Diazoëssigäther*. Der in Gegenwart von Toluol mit *o-Nitrobenzaldehyd* entstehende *Ketonsäureäther* konnte noch nicht rein gewonnen werden. Bei der Reaction jener Aldehyde auf Diazoëssigäther in Abwesenheit von Toluol in der Hitze scheinen sich nur complicirtere Condensationsproducte zu bilden, die schwer krystallisiren. — *Ketone* (z. B. *Acetophenon*) wirken ebenfalls nur schwer auf *Diazoëssigäther* ein. — *Diazoëssigäther* reagirt in höherer Temperatur in der Weise mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen*, dafs die beiden Substanzen (je 1 Mol.) sich unter Austritt des Stickstoffs mit einander verbinden, wie dies die Gleichung ausdrückt: $C_6H_6 + CHN_2CO_2R = C_7H_7CO_2R + N_2$ [1]). Dabei ist der Kohlenwasserstoff in grofsem Ueberschusse (10 Thln.) anzuwenden, um mäfsige Ausbeuten (bis zu 25 Proc. der theoretischen) zu erzielen. Der Rest der Diazoverbindung geht in *Azinbernsteinsäureäther* über [1]). Die aus dem Reactionsproducte von *Toluol* auf *Diazoessigsäure-Aethyläther* entstehende *Verbindung* (*Aether*), $C_8H_9CO_2C_2H_5$, oder $C_{11}H_{14}O_2$ [1]) wird durch kochende Alkalilaugen ziemlich schwer verseift. Die resultirende, mit Wasserdampf flüchtige *Säure* siedet unter 720 mm Druck bei 268 bis 275°. Sie bildet ein farbloses, in einer Kältemischung nicht erstarrendes, stark und eigenthümlich riechendes, leicht in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser lösliches Oel. Das *Silbersalz* ist ein weifser, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. Die freie Säure verharzt an der Luft sehr leicht. Die in entsprechender Weise aus *Benzol* [1]) und *Diazoessigsäure-Methyläther* durch Erhitzen im Rohre auf 160° resultirende *Verbindung* (*Aether*), $C_7H_7CO_2CH_3$, siedet unter 710 mm Druck bei 210 bis 211° und hat bei 17° das spec. Gewicht 1,0685. Die freie *Säure* ist gleichfalls flüssig und flüchtig. Ihr Geruch erinnert an Benzoësäure und Phenylessigsäure. Das *Product* [1]) aus *o-Xylol* und *Diazoëssigsäure-Aethyläther* hat die Formel

---

[1]) JB. f. 1885, 677.

$C_3H_{10}CO_2C_2H_5$. Diese Reactionsproducte sind Aether von *Monocarbonsäuren* eigenthümlicher Kohlenwasserstoffe, welche letztere ein Methylen mehr enthalten, als die ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffe und sich völlig verschieden von den Benzolkohlenwasserstoffen verhalten, aber beim Leiten der Dämpfe der Verbindungen durch ein schwach glühendes Rohr die normalen, dem Benzol entstammenden Kohlenwasserstoffe liefern. So ist die *Säure* des aus *Toluol* und *Diazoëssigäther* entstehenden Aethers sehr verschieden von den mit ihr isomeren Toluylessigsäuren und der Hydrozimmtsäure. Erstere wird an der Luft rasch gelb, polymerisirt sich leicht zu hoch siedenden Verbindungen, verharzt allmählich durch Kochen mit Wasser oder durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Bromdämpfen. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblutrother Farbe und wird schon durch die schwächsten Oxydationsmittel sehr heftig angegriffen, wobei sie gröfstentheils in Kohlensäure verwandelt wird. Beim Destilliren ihres Aethers durch ein glühendes Rohr entstehen Kohlensäure und glatt p-Xylol. Auch der *Aether*, welcher aus *Benzol* und *Diazoëssigäther* entsteht, ist vom isomeren Phenylessigsäuremethyläther verschieden. So war das Verhalten der beiden Aether bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure ein sehr verschiedenartiges. Zur Ausführung der Oxydation wurden die Aether in die Säure eingetröpfelt. Phenylessigsäuremethyläther löste sich dabei ruhig auf und beim Eingiefsen in Eiswasser fiel der *p-Mononitrophenylessigsäure-Methyläther* (Schmelzpunkt 54°) aus, der schön krystallisirte. Jener isomere Aether gab hingegen eine explosionsartige Reaction und es resultirte nur ein braungelbes Harz. — *Anilin* reagirt mit *Diazoëssigsäure-Aethyläther* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Anilidoëssigsäure-Aethyläther* (*Phenylglycocolläthyläther* [1]). Man erhitzt beide Körper (je 1 Mol.) in kleinen Mengen, bis Entwickelung von Gas (Stickstoff) eintritt, worauf die Reaction von selbst weiter fortgeht. Das Destillat enthielt den Anilidoëssigäther als krystallinische Masse neben einem stark süfslich riechenden *Oele*,

---

[1]) Meyer, JB. f. 1875, 732.

welches durch Abpressen entfernt wurde. Der Anilidoëssigsäure-Aethyläther, $C_6H_5NH-CH_2CO_2C_2H_5$, erschien aus Aether in farblosen, grofsen, pentagonal begrenzten Tafeln vom Schmelzpunkt 58 bis 59°. Er löste sich nicht in Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, ging mit Wasserdampf unzersetzt über und liefs sich aus mäfsig starker, heifser Kalilauge unverändert umkrystallisiren. Als Anilin (15 g) mit *Diazoëssigsäure-Methyläther* (5 g) in geschlossenem Rohre während des Sommers drei Monate im Keller gelassen wurde, war die Diazoverbindung vollständig verschwunden. Das überschüssige Anilin wurde auf dem Wasserbade verjagt, worauf der Rückstand über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Der abgeprefste und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Körper — *Anilidoëssigsäure-Methyläther*, $C_6H_5NH-CH_2CO_2CH_3$ [1]) — krystallisirte aus Aether in langen, schmalen, rectangulären Platten, aus Weingeist in kleinen Plättchen oder Nädelchen vom Schmelzpunkt 48°.

Die früher von Demselben [2]) aus *Benzamid* und *Diazoessigsäure-Aethyläther* (je 1 Mol.) durch Erhitzen auf 150° erhaltene *Substanz*, welche durch Aether ausgezogen und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde, bildete grofse, spiefsige, bei 95 bis 96° schmelzende Prismen. Sie entsteht häufig in kleiner Menge bei der Zersetzung von Diazoëssigäther in Gegenwart sehr verschiedener Substanzen und gehört wahrscheinlich zu den *Azinverbindungen*. — *Phenylhydrazin* reagirt mit *Diazoëssigäther* nicht bei Sommerwärme, aber lebhaft bei 100°. Es entweichen dabei Stickstoff und etwas Ammoniak. Der Rückstand erstarrt zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die noch näher zu untersuchen bleibt. Die aus Alkohol umkrystallisirte *Verbindung* schmolz bei 134 bis 136°. — *Acetyl-* und *Benzoylchlorid* wirken sehr schwer auf *Diazoëssigäther* ein. *Phosphorpentachlorid* ruft in einer Chloroformlösung des letzteren eine lebhafte Stickstoffentwickelung hervor. — Die beschriebenen *Diazoverbindungen der Fettreihe* werden in neutraler oder alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt, und zwar unter völliger Zerstörung. Eine neutrale

---

1) JB. f. 1875, 732. — 2) JB. f. 1884, 796.

wässerige Lösung von Silbernitrat giebt beim Schütteln mit *Diazoessigäther* sofort metallisches Silber. *Diazoacetamid* und *Diazosuccinaminsäure-Aethyläther* verhalten sich ähnlich [1]. Diazoëssigäther reducirt Fehling'sche Lösung nicht in der Kälte, aber unter heftiger Gasentwickelung in schwacher Wärme. — Die *Diazoverbindungen der Fettreihe* werden durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig [2] in unbeständige *Hydrazinverbindungen* übergeführt, die rasch weiter in Ammoniak und die ursprüngliche Amidosäure zerfallen. Behufs der Reduction des *Diazoëssigäthers* [2] löst man diesen in 3 bis 4 Vol. Aether, setzt überschüssigen Eisessig und so lange Zinkstaub hinzu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Verdampft man darauf, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser aus, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff und verdampft mit Salzsäure zur Trockne, so resultiren nur salzsaures Glycocoll und Chlorammonium [2]. Bei gleicher Behandlung von *Diazobernsteinsäure-Diäthyläther* [3] ergaben sich in analoger Weise Chlorammonium und salzsaure Asparaginsäure. Die seither nur in Lösung erhaltenen *Hydrazinessigsäure-* [2] und *Hydrazinbernsteinsäureester* reduciren Fehling'sche Lösung schon bei längerem Stehenlassen, sofort bei 40 bis 50°. Die bei der Reduction des *Diazoëssigsäure-Aethyläthers* erhaltene essigsaure ätherische Lösung giebt durch Verdunsten, Fällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten im Vacuum das schlecht krystallisirende, zerfliefsliche *Acetat* des *Hydrazinessigsäure-Aethyläthers*, $CH_2NH-NH_2CO_2C_2H_5$, welcher Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirt und mit Natriumnitrit neben viel freiem Stickstoff (aus Ammoniak) Diazoëssigäther zurückliefert. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Acetates mit wenig Salzsäure über concentrirter Schwefelsäure resultirte ein *Chlorhydrat* in kleinen, weifsen Krystallen von der Form des Rhombendodekaëders. Diese reducirten Fehling'sche Lösung und schmolzen unter Zersetzung bei 197°. Natronlauge zersetzt diese *Hydrazine* in wässeriger Lösung ihrer Chlorhydrate sofort. — Die Bildung des *Azinbernsteinsäure-Methyläthers* [4] aus rohem *Diazobernsteinsäure-Methyl-*

[1] JB. f. 1885, 1029, 1035. — [2] JB. f. 1884, 796. — [3] JB. f. 1885, 1035. — [4] JB. f. 1885, 1036.

äther erfolgt nach der Gleichung $2(-CN_2-CO_2CH_3)=C_{12}H_{16}N_2O_8 + N_2$. Der Aether hat wahrscheinlich die unsymmetrische Formel $N=C(CO_2CH_3)-CH_2(CO_2CH_3),N=C(CO_2CH_3)-CH_2(CO_2CH_3)$ eines Hydrazines, in welchem je zwei Wasserstoffatome durch den zweiwerthigen, unsymmetrischen Bernsteinsäuremethyläther-rest, $(CO_2CH_3)C-CH_2(CO_2CH_3)$, ersetzt sind. Curtius bezeichnet daher die Säure (α-) [1]) selbst als *unsymmetrische Azinbernsteinsäure*. Ihr *Methyläther* [2]) wird durch Kochen mit Wasser langsam unter Bildung der freien Säure zersetzt, letztere jedoch ihrer wässerigen Lösung durch Aether nicht entzogen. Das *Baryumsalz* [2]) verglimmt beim Erhitzen an der Luft und geht dabei in reines, kohlensaures Baryum über. — Das Baryumsalz, $C_8H_4N_2O_8Ba_2$ [1]), der (β-) *Azinbernsteinsäure* aus *Diazoëssigäther* ergiebt durch Suspension in Aceton, Zusatz von etwas weniger Schwefelsäure, als zur völligen Zersetzung erforderlich ist, 24 stündiges Stehenlassen, Eindampfen des Filtrats, Fällen mit Aether-Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser die sehr leicht lösliche *symmetrische* (β-) *Azinbernsteinsäure*, $N=(-CHCO_2H,-CHCO_2H),N=(-CHCO_2H,-CHCO_2H)$, in glänzenden, weifsen, an der Luft zerfliefsenden, bei 245° unter totaler Zersetzung schmelzenden Nadelbüscheln. — Beim Einleiten von trockenem *Ammoniak* oder *Cyan* in *Diazoëssigsäure-Aethyläther*, der nahezu auf seinen Siedepunkt erhitzt worden ist, entsteht der aus Alkohol in schönen, weifsen, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Aethyläther*, $C_{16}H_{24}N_2O_8$, einer *Azinbernsteinsäure*, welcher beim Verseifen mit Barytwasser ebenfalls ein in heifsem Wasser schwer lösliches *Baryumsalz* liefert. Anscheinend der gleiche Aether entstand beim Erhitzen des Diazoëssigäthers mit *Benzamid* oder *Paraldehyd*. Die unsymmetrische α-Azinbernsteinsäure bildet sich nach der Gleichung $2[N_2=C(CO_2H)-CH_2(CO_2H)] = 2[-N=C(CO_2H)-CH_2(CO_2H)] + N_2$, die symmetrische β-Azinbernsteinsäure aus Diazoëssigsäure nach folgender Gleichung: $4(N_2=CHCO_2H)$

[1]) JB. f. 1885, 1033. — [2]) Daselbst S. 1036.

$=N=[-CHCO_2H,-CHCO_2H],N=[-CHCO_2H,-CHCO_2H]+3N_2$. —

Entsprechend dieser Auffassung würden (s. oben) das *Azindiphenyl* aus freiem *Diazobenzol* und die *Azindiphenyldicarbonsäure* aus *m-Diazobenzoësäure* nach den resp. Gleichungen $4N_2=C_6H_4(+H_2O)$ $=N=(-C_6H_4-C_6H_4-),N=(-C_6H_4-C_6H_4-)(+H_2O)+3N_2$ und $4N_2$ $=C_6H_3CO_2H(+H_2O) = N=[-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-],N$ $=[-C_6H_3(CO_2H)-C_6H_3(CO_2H)-](+H_2O)+3N_2$ hervorgehen. — Für das *Pseudodiazoacetamid*[1]) sieht Curtius die Formel $HN=C(CONH_2)$ $-N=N-CH(CONH_2)-N=N-C(CONH_2)=NH$ als die wahrscheinlichste an. Dasselbe würde aus 3 Mol. *Diazoacetamid*[2]), $(-N=N-)=CH(CONH_2)$, hervorgehen. — Wenn *Diazoëssigsäure-Methyläther* mit 8 Thln. concentrirtem wässerigem Ammoniak Monate lang in geschlossenen Röhren bei Kellertemperatur behandelt wird, so scheidet sich ebenfalls[3]) ein gelber, schön krystallisirter *Körper* aus, der aber kein *Pseudodiazoacetamidammonium*[3]) ist. 30 g jenes Methyläthers lieferten in neun Monaten $1^1/_2$ g dieser Substanz. Letztere verändert sich bei 210° noch nicht, ist in Wasser unlöslich und wird von heifser Alkalilauge unter Entwickelung von Ammoniak gelöst. Durch Kochen mit Säuren giebt diese Verbindung keinen gasförmigen Stickstoff mehr ab. Kalte, mäfsig concentrirte Salpetersäure verwandelt dieselbe schnell und glatt in einen prachtvollen, carmoisinrothen, krystallisirten *Farbstoff*. Letzterer ist in Wasser, Aether und Alkohol völlig unlöslich. Er läfst sich unverändert aufbewahren. Alkalien und Ammoniak nehmen ihn schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht auf. Säuren fällen ihn dann wieder aus. Nach dem Erwärmen der alkalischen Lösung oder längerem Stehenlassen derselben fällen Säuren eine ungefärbte *Substanz* aus. Beim Erhitzen entwickeln diese Körper viel Blausäure. Ihre Zusammensetzung ist noch unbekannt.

L. Oeconomides[4]) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der *Ketine*. Er erhielt durch Oxydation von *Diäthylketin*, $C_{10}H_{16}N_2$, indem Er letzteres mit einer Lösung der theoretisch erforderlichen

---

[1]) JB. f. 1885, 1030. — [2]) Daselbst S. 1028. — [3]) JB. f. 1885, 1029, 1030. — [4]) Ber. 1886, 2524.

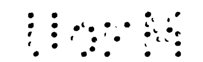
Menge Kaliumpermanganat bis zur völligen Entfärbung dieser Lösung stehen liefs, die von Wleügel[1]) durch Reduction von *Isonitrosoacetessigäther* u. s. w. gewonnene *Ketindicarbonsäure*, $C_8H_8N_2O_4$. Wenn man dagegen in der Wärme oxydirt, so entstehen anderweitige Säuren. — Der Versuch, *Ketine* oder Derivate derselben durch Condensation des *Imidoïsonitrosobuttersäureäthers* von Knorr[2]) mittelst gepulverten Chlorzinks zu gewinnen, schlug anfangs fehl. Es trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald eine sehr lebhafte Reaction ein, bei welcher sich viel Gas entwickelte und der Geruch nach Ketin auftrat. Die Isolirung des Ketinsäureäthers oder der Säure selbst gelang jedoch nicht, weil beide bei der zu heftigen Reaction weiter zersetzt wurden. Endlich gelang es, durch längeres Erwärmen auf nur 60 bis 70° und Verseifen des Reactionsproductes mit alkoholischer Natronlauge, kleine Mengen einer anscheinend mit der Wleügel'schen Ketindicarbonsäure identischen Säure zu erhalten. — Oeconomides hält dafür, dafs diese Ketinsäure ein p-Körper sei, dem die Ringbildung $N\equiv[-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-N=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=]$ zu Grunde liege. Demnach hätten das *einfache Ketin*[3]), das *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Dipropyl-* und *Diisobutylketin* die resp. Constitutionen $N\equiv[-C(CH_3)=CH-N=C(CH_3)-CH=]$, $N\equiv[-C(CH_3)=C(CH_3)-N=C(CH_3)-C(CH_3)=]$, $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_2H_5)-N=C(CH_3)-C(C_2H_5)=]$[4]), $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_3H_7)-N=C(CH_3)-C(C_3H_7)=]$ und $N\equiv[-C(CH_3)=C(C_4H_9)-N=C(CH_3)-C(C_4H_9)=]$. Die *Ketindicarbonsäure* wäre $N\equiv[-C(CH_3)=C(COOH)-N=C(CH_3)-C(COOH)=]$.

R. Meldola und F. W. Streatfield[5]) gaben eine Methode an zur Bestimmung der Constitution von *Azo-* und *Diazoverbindungen* und analogen Körpern. Um die *Amidoazoverbindungen*, $X-N_2-Y(NH_2)$, von den *Diazoamidoverbindungen*, $X-N_2-NH-Y$, zu unterscheiden, behandelt man die Körper mit Jodäthyl und reducirt die Producte. Die obigen, wahren Amidoazoverbindungen

---

[1]) JB. f. 1882, 839. — [2]) JB. f. 1884, 618 (*Isonitroso-β-imidobuttersäureäther*). — [3]) JB. f. 1882, 758 (Treadwell und Steiger). — [4]) In der Originalabhandlung steht $N\equiv[-C(C_2H_5)=C(C_2H_5)-N=C(CH_3)-C(C_2H_5)=]$, wohl in Folge eines Druckfehlers! (*B.*). — [5]) Chem. Soc. J. **49**, 624.

liefern Mono- und Diäthylderivate, welche durch Reduction neben einander Verbindungen von der Formel $X(NH_2)$ und $(NH_2)Y$ $-NHR$ resp. $(NH_2)Y-NR_2$ geben. Jene Diazoamidokörper können nur Monoäthylderivate, $X-N_2-N(R)-Y$, und diese bei der Reduction neben einander Körper vom Typus $X-NH_2$ und $Y-NHR$ liefern. Diese Methode ist gleichzeitig geeignet, um die Frage der symmetrischen oder unsymmetrischen Formel der Diazoamidokörper definitiv zu entscheiden. Nach der symmetrischen Formel $HN{=}[-N(X)-N(Y)-]$ der Diazoamidokörper würden deren Monoäthylderivate bei der Reduction die Körper XNH_2, YNH_2 und $N(R)H_2$ liefern. — Seither kam dieses Verfahren nur beim *p-Dinitrodiazoamidobenzol* in Anwendung. — p-Nitranilin (2 Mol.) wurde in einem möglichst kleinen Volumen starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und salpetrigsaures Natrium (1 Mol.) ihr langsam hinzugefügt. Die nach 12 bis 14 Stunden halb fest gewordene Masse ergab durch Filtriren, Waschen mit Wasser und Krystallisiren aus heifsem Alkohol gelbe Nadeln des p-Dinitrodiazoamidobenzols, $(NO_2)C_6H_4-N_2-NH-C_6H_4(NO_2)$. Dieses löst sich auch in Aceton und schwer in Chloroform sowie den Benzolkohlenwasserstoffen. Es schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Kalte, alkoholische Alkalilaugen nehmen den Körper mit schön fuchsinrother Farbe auf, ebenso kochende, wässerige Alkalien. Beim Erkalten krystallisiren die Alkalisalze heraus. Das *Natriumsalz*, $(NO_2)C_6H_4-N_2-NNa-C_6H_4(NO_2)$ (?), bildet schöne, stahlblaue Nadeln. Es ist nur in alkalischer Lösung, in dieser aber sehr beständig. Die obige Dinitroverbindung zersetzt kohlensaure Salze. Wird sie mit Eisessig gekocht, so verharzt sie unter Entwickelung von Stickstoff. Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) in geschlossenem Rohre auf 100° oder mit Wasser auf 230° giebt sie Stickstoff, p-Nitranilin und Harze, anscheinend aber kein Nitrophenol. Bei der Reduction des Körpers in der Hitze mit Natriumsulfhydrat in wässeriger Flüssigkeit ging die Farbe aus Roth in Orange über und es fielen beim Erkalten röthlichbraune Nadeln aus. Dieses *Reductionsproduct*, das noch eingehender zu untersuchen ist, giebt bei völliger Reduction mit Zink und Essigsäure oder mit Zinn und



Salzsäure in alkoholischer Lösung nur p-Phenylendiamin. Jener oben als p-Dinitrodiazoamidobenzol bezeichnete Körper ist somit thatsächlich ein wahres Diazoamidoderivat. Die Substanz liefert durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° Stickstoff, salzsaures p-Nitranilin und p-Nitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°). Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung $(NO_2)C_6H_4-N_2-NH-C_6H_4(NO_2) + HCl = (NO_2)C_6H_4Cl + N_2 + (NH_2)C_6H_4(NO_2)$. — Durch Lösen des p-Dinitrokörpers in Alkohol und der berechneten Menge Aetzkali, sowie 10 stündiges Kochen mit der theoretischen Menge Jodäthyl entstand *p-Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4-N_2-N(C_2H_5)-C_6H_4(NO_2)$, welches als gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Dasselbe erscheint aus Alkohol, der es schwer aufnimmt, in kleinen, gelben, unzersetzt bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln. Alkalien lösen das Aethylderivat nicht auf. Das Vermögen der Salzbildung von Seiten des Dinitrokörpers kommt also dem Wasserstoffatom der Gruppe $-N_2-NH-$ zu. Eisessig, verdünnte Schwefelsäure u. s. w. zersetzen das Aethylderivat ebenso leicht wie die ursprüngliche Verbindung, auch hier ohne ein Nitrophenol entstehen zu lassen. Mit Salzsäure resultirten bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen unter Druck auf 100° p-Nitrochlorbenzol und Aethyl-p-nitranilin, gemäfs der Gleichung $(NO_2)C_6H_4-N_2-N(C_2H_5)C_6H_4(NO_2) + HCl = (NO_2)C_6H_4Cl + N_2 + (NO_2)C_6H_4-NH(C_2H_5)$. Das *Aethyl-p-nitroanilin* [1]) (Schmelzpunkt 95 bis 96°) giebt beim Versetzen seiner salzsauren Lösung mit Natriumnitrit einen weifsen Niederschlag von *Aethyl-p-nitrophenylnitrosoamin*, $(NO_2)C_6H_4-N(NO, C_2H_5)$. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in grofsen, strohgelben, bei 119,5° schmelzenden Nadeln. — Obige Spaltung des Aethylderivates des p-Dinitrodiazoamidobenzols spricht gegen die symmetrische Formel $C_2H_5N=[-NC_6H_4(NO_2),-NC_6H_4(NO_2)]$ (die beiden N durch eine Klammerlinie verbunden) des ersteren. — Beim Erhitzen des p-Dinitrodiazoamidobenzols mit geschmolzenem, freiem und salzsaurem p-Nitranilin, um ersteres in die isomere Amidoazoverbindung überzuführen, fand totale Zersetzung statt, unter

[1]) JB. f. 1883, 704 (*Mononitromonoäthylanilin*).

Entwickelung von Stickstoff und Bildung nicht krystallisirbarer Harze.

R. Meldola und F. W. Streatfield[1]) besprachen weiter[2]) die Structur der *Azo-* und *Diazoderivate*. Das in der vorigen Abhandlung von Denselben beschriebene, bei 223° schmelzende *p-Dinitrodiazoamidobenzol* hatte Griefs[3]) unter dem Namen *α-Diazoamidonitrobenzol* bereits vor längerer Zeit beschrieben. — In der früheren Abhandlung hatten Dieselben bewiesen, dafs das Wasserstoffatom der Gruppe N_2-NH in den *Diazoamidoverbindungen* leicht durch Alkyle ersetzt werden kann. Es war derart das Aethylderivat des p-Dinitrodiazoamidobenzols, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2-NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, dargestellt worden. Jetzt haben Dieselben analoge *Alkylderivate* von *gemischten*, *unsymmetrischen* Diazoamidokörpern dargestellt und ferner jene gemischten, unsymmetrischen Diazoamidokörper selbst und ihre Alkylderivate der Zersetzung durch Säuren unterworfen. — Wird m-Nitroanilin (1 Mol.) in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, in der Kälte mit salpetrigsaurem Natrium (1 Mol.) versetzt und die resultirende Lösung von *m-Mononitrodiazobenzolchlorid* in eine kalte verdünnte Auflösung von salzs. *p-Mononitroanilin* (1 Mol.) eingetragen, der hellgelbe Niederschlag nach 12 Stunden abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, so resultirt ein *unsymmetrisches Dinitrodiazoamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N_2-NHC_6H_4(NO_2)$, in gelben, bei 211° unter partieller Zersetzung schmelzenden Nadeln. Der Körper gleicht in allen Eigenschaften dem p-Dinitrodiazoamidobenzol, ist aber etwas leichter als dieses in Alkohol löslich und hat schwächer sauren Charakter als letzteres, indem er in heissen Alkalilaugen schwerer löslich ist. Die letzteren Lösungen sind ferner weniger rein fuchsinroth, sondern mehr orange gefärbt. Bei vollständiger Reduction liefert der Körper m- und p-Phenylendiamin. Bei zweistündigem Erhitzen des neuen Dinitrodiazoamidobenzols mit überschüssiger Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 100° resultirten m- und p-Monochlornitrobenzol, so-

---

[1]) Ber. 1886, 3239. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [3]) JB. f. 1862, 340 (Schmelzp. 224,5°).

wie m- und p-Nitroanilin neben einem dunklen Harze. Ein phenolartiger Körper trat auch hier nicht auf. Zur Darstellung des *Aethylderivates*, $(NO_2)C_6H_4N_2-N(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)$, des neuen Dinitrodiazoamidobenzols wurde das Kaliumsalz des letzteren in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodäthyl in der früher (a. a. O.) für die Aethylirung des p-Dinitrodiazoamidobenzols angegebenen Weise behandelt. Die Aethylirung erfolgt sehr leicht. Das Product (*Dinitrodiazoäthylamidobenzol*) erscheint aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 148° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Es gleicht in Aussehen und allgemeinen Charakteren seinem Isomeren (Schmelzp. 192°). Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure auf 100° entstehen, neben einem Harze und Stickstoff, m- und p-Chlornitrobenzol, sowie Aethyl-m- und -p-Nitroanilin. — Als unter gleichen Verhältnissen die Diazotirungsproducte aus p-Nitroanilin einerseits und aus *m-Mononitroanilin* andererseits in Gegenwart von (1 Mol.) p- und m- resp. p-Nitroanilin der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Salzsäure unterworfen wurden, entstanden p-Nitrochlorbenzol und p-Nitroanilin einerseits, m-Nitrochlorbenzol und m- resp. p-Nitroanilin andererseits. Die Zersetzungsproducte waren also genau diejenigen der entsprechenden Diazoamidoverbindungen, welche letzteren sich somit zu Anfang der Reactionen gebildet zu haben scheinen. — Das *m-Dinitrodiazoamidobenzol* [Schmelzp. 194°, nach Griefs[1]) 195,5°], $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2-NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[3]}$, hat viel schwächer sauren Charakter als seine beiden oben erwähnten Isomeren. Es löst sich nicht in heifsen wässerigen Alkalien, dagegen in alkoholischen mit orangebrauner Farbe. Das *Kaliumsalz* erscheint beim Erkalten der Lösung in alkoholischer Kalilauge in braunen glänzenden Krystallen. Dieser Diazoamidokörper löst sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Essigsäure; beim Erhitzen desselben mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° entstehen m-Nitrochlorbenzol und m-Nitroanilin. Phenolartige Producte scheinen auch hier nicht aufzutreten. Das in

---

[1]) JB. f. 1862, 340 (*β-Diazoamidonitrobenzol*).

üblicher Weise aus obigem Kaliumsalz mit Hülfe von Jodäthyl gewonnene *m-Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2-N_{[1]}(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)_{[3]}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weifsgelben, bei 119° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf 100° mit concentrirter Salzsäure, am besten unter Druck, liefert dieses Aethylderivat Aethyl-m-nitroanilin (Schmelzp. 59 bis 60°) [1]) und m-Nitrochlorbenzol. — Wenn eine diazotirte Lösung von p-Nitroanilin mit einer verdünnten Auflösung von salzsaurem m-Nitroanilin vermischt wird, so fällt gleichfalls das obige unsymmetrische *Dinitrodiazoamidobenzol* vom Schmelzp. 211° aus. — Wird m-Nitranilin (1 Mol.) in üblicher Weise diazotirt und die erhaltene Lösung von *m-Nitrodiazobenzol* mit der berechneten Menge *Aethyl-p-nitroanilin* in salzsaurer Lösung versetzt, so ergiebt sich ein weiteres *Dinitrodiazoäthylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N_2-N(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)$, als gelber voluminöser Niederschlag. Das neue Product krystallisirt aus kochendem Alkohol in gelben, bei 174 bis 175° schmelzenden, in heifsem Alkohol schwer löslichen Nadeln. Bei der Zersetzung des Körpers durch concentrirte Salzsäure entstehen Aethyl-p-nitroanilin und m-Nitrochlorbenzol. Das Product der vollständigen Reduction liefert bei der Oxydation eine intensive blaue Farbe. — Aus *p-Mononitrodiazobenzolchlorid* und *Aethyl-p-nitroanilin* entsteht das früher [2]) beschriebene *p-Dinitrodiazoäthylamidobenzol* vom Schmelzpunkt 192°. — *p-Mononitrodiazobenzol* und *Aethyl-m-nitroanilin* liefern anscheinend ein *Dinitroäthylamidoazobenzol*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2-C_6H_3(NO_2)_{[3]}NH_{[1]}(C_2H_5)$. Der Körper löst sich schwer in Alkohol und erscheint daraus in orangerothen, bei 187° schmelzenden Nadeln. Ein *Dinitrodiazoäthylamidobenzol* liefs sich aus p-Nitrodiazobenzol und Aethyl-m-nitroanilin in keiner Weise erhalten; dagegen war der obigen Amidoazoverbindung stets etwas p-Dinitrodiazoamidobenzol beigemischt. — *m-Mononitrodiazobenzol* und *Aethyl-m-nitroanilin* erzeugen zusammen das oben erwähnte *m-Dinitrodiazoäthylamido-*

---

[1]) Nölting u. Stricker, dieser JB. S. 813 (ein- und zweifach alkylirte m-Diamine). — [2]) Dieser JB. S. 1000.

benzol vom Schmelzpunkt 119°. — Jenes bei 187° schmelzende *Dinitroäthylamidoazobenzol* giebt nach völliger Reduction beim Oxydiren eine violette Farbe. Es wird von Säuren leicht zersetzt. Die dabei auftretenden Producte sind noch zu untersuchen. — Dieselben haben die *Benzylderivate* der vorstehend besprochenen *Dinitrodiazoamidobenzole* dargestellt. Jene Derivate lassen sich leicht durch zwei- bis dreistündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Kaliumsalze der Diazoamidokörper mit der berechneten Menge Benzylchlorid gewinnen. Dabei ist darauf zu achten, dafs die alkoholische Lösung nicht zu verdünnt sei, weil sonst ein Theil der Benzylderivate zersetzt wird. — *p-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_{4[1]}N_2{-}N_{[1]}(C_7H_7)C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in kleinen, gelben, bei 187° schmelzenden Nadeln. Bei drei- bis vierstündigem Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° resultiren *Benzyl-p-nitroanilin* und p-Nitrochlorbenzol. Ersteres, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}NH(C_7H_7)_{[1]}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben, leicht in Alkohol löslichen und bei 142 bis 143° schmelzenden Platten. Es ist eine sehr schwache Base und giebt kein *Chloroplatinat*. Das *Chlorhydrat* bildet silberglänzende Blätter. Das *Nitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)C_7H_7$, stellt flache, strohgelbe, silberglänzende Nadeln vor, welche sich in kaltem Alkohol und Benzol leicht lösen und bei 107,5° schmelzen. — *m-Dinitrodiazobenzylamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2{-}N_{[1]}(C_7H_7)C_6H_4(NO_2)_{[3]}$, erscheint aus Alkohol in blafsgelben, leicht auch in Benzol löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Bei der Zersetzung mit Salzsäure in geschlossenem Rohre liefert es m-Nitrochlorbenzol und *Benzyl-m-nitroanilin*. Das letztere ist basischer als die entsprechende p-Verbindung. Das *Chlorhydrat* ergiebt sich durch Ausziehen des Reactionsproductes mit warmer Salzsäure und Erkaltenlassen in grofsen silberglänzenden Platten. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 107°, die stark elektrisch sind. Das *Nitrosoamin*, $C_6H_4(NO_2)N(NO)C_7H_7$, wurde als ein nicht erstarrendes Oel erhalten. — Das *Ben-*

sylderivat des *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols* aus m-Nitrodiazobenzol und p-Nitranilin löst sich kaum in Alkohol, leicht in Benzol. Es bildet mikroskopische, gelbe, bei 180° schmelzende Nadeln. Durch Zersetzung mit concentrirter Salzsäure liefert es Benzyl-p- und -m-nitroanilin neben p- und m-Nitrochlorbenzol. — Aus den vorstehend mitgetheilten Untersuchungen leiten Dieselben folgende Schlüsse ab. Die beiden angeführten Bildungsweisen des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols sprechen dafür, dafs in einem Falle N_2 gegen NH ausgetauscht werde. Wahrscheinlich tritt die N_2-Gruppe in die p-Stellung ein. Dies folgt aus der Thatsache, dafs zwei isomere Aethylderivate des unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzols existiren. Das bei 174 bis 175° schmelzende Aethylderivat hat die Formel $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2-N_{[1]}(C_2H_5)C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, Es leitet sich von dem noch unbekannten *unsymmetrischen Dinitrodiazoamidobenzol*, $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}N_2-NH_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, ab. Das isomere, bei 211° schmelzende *unsymmetrische Dinitrodiazoamidobenzol*, dessen Aethylderivat bei 148° schmilzt, hat dagegen die Formel $(NO_2)_{[3]}C_6H_{4[1]}NH-N_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$. Es folgt hieraus, dafs bei der Combinirung von *m-Mononitrodiazobenzol* mit *p-Mononitroanilin* die N_2-Gruppe mit der NH-Gruppe des p-Nitroanilinrestes den Platz vertauscht.

P. Griefs [1]) theilte „Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen*“ mit. Zunächst berichtete Er über einige Umsetzungen des *Diazobenzolimids*, $C_6H_5N=[-N=N-]$, welches Er *Triazobenzol* zu nennen vorschlägt, und ähnlicher Verbindungen mit Mineralsäuren. Selbst sehr starke Salzsäure greift den Körper in der Kälte nicht an. Dagegen wird dieser durch Kochen mit gewöhnlicher concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler nach und nach unter Stickstoffentwickelung völlig gelöst, wobei er in *o-* und *p-Monochloranilin* übergeführt wird. Nach Ansicht Desselben erfolgt diese Umwandlung des Diazobenzolimids in zwei Phasen, welche durch die beiden nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden: $C_6H_5N_3 + 2HCl = C_6H_5NH_2 + N_2 + Cl_2$ und $C_6H_5NH_2$

---

[1]) Ber. 1886, 313.

$+ 2Cl = C_6H_4ClNH_2 + HCl$. Mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure reagirt das Diazobenzolimid schon in der Kälte mit explosionsartiger Heftigkeit. Wird der Diazokörper hingegen mit etwa 5 Thln. einer mit 1 Vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure längere Zeit am Rückflufskühler gekocht, so geht er unter Stickstoffentwickelung nach und nach vollständig in *p-Monoamidophenol*, $C_6H_4(OH)_{[1]}(NH_2)_{[4]}$, über. Auch dieser Procefs verläuft wahrscheinlich in zwei Phasen, nämlich $C_6H_5N_3 + H_2O = C_6H_5NH_2 + N_2 + O$ und $C_6H_5NH_2 + O = C_6H_4(OH, NH_2)$. Dem Diazobenzolimid analog constituirte Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten gegen Säuren völlig dem ersteren. Das *m-Diazobenzoësäureïmid*, $C_6H_4(COOH)N_3$, welches Derselbe jetzt als *Triazobenzoësäure* bezeichnet, giebt beim Kochen mit Salzsäure in der oben beschriebenen Weise unter Stickstoffentwickelung zwei isomere *Monochloramidobenzoësäuren*, welche sich vermöge ihres ganz verschiedenen Verhaltens gegen Essigsäure und ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen. Zu diesem Zwecke verjagt man fast vollständig die überschüssige Salzsäure, löst das hinterbleibende Gemisch der Chlorhydrate in Wasser auf, filtrirt von einem ungelöst bleibenden braunen, amorphen Nebenproducte ab, neutralisirt mit Ammoniak und setzt Essigsäure hinzu. Dadurch wird die eine Säure sofort fast vollständig niedergeschlagen, während die andere aus der eingeengten Mutterlauge durch verdünnte Salzsäure sich abscheiden läfst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser werden die beiden Säuren in vollständig reinem Zustande erhalten. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Chloramidobenzoësäure krystallisirt in kleinen, weifsen Nadeln, welche selbst kochendes Wasser nur schwer aufnimmt, während sie sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. Der Körper schmilzt bei 212° und läfst sich in höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Derselbe besitzt einen säuerlich bitteren Geschmack und ist nach der Ansicht von Griefs identisch mit der von Hübner und Biedermann[1]) aus p-Chlor-m-nitrobenzoësäure erhaltenen *p-Mono-*

---

[1]) Vgl. die JB. f. 1867, 410 citirte Abhandlung Derselben.

chlor-m-amidobenzoësäure, $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[4]})$. Die andere, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Chloramidobenzoësäure wird von heifsem Wasser sehr leicht aufgenommen und erscheint daraus in wasserfreien, vier- bis sechsseitigen, weifsen Täfelchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 185°. Sie verhält sich gegen Alkohol und Aether wie die vorige Säure. Ihre sauren Eigenschaften sind viel stärker ausgeprägt als diejenigen der letzteren. Die leichter lösliche Säure wird nämlich durch Essigsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt. Ihr Geschmack ist sauer. Sehr charakteristisch für diese Säure ist ihre Eigenschaft, sich bei längerem Erhitzen auf einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue, noch nicht näher untersuchte Substanz zu verwandeln. Die Constitution dieser seither noch nicht beschriebenen Chlor-m-amidobenzoësäure ist wahrscheinlich die folgende: $C_6H_3(COOH_{[1]}, NH_{2[3]}, Cl_{[2]})$. — *o-Monochlor-m-amidobenzoësäure.* Die Bildung der beiden vorstehend besprochenen Chlor-m-amidobenzoësäuren erfolgt wahrscheinlich in zwei Phasen, gemäfs den Gleichungen: $C_6H_4(COOH)N_3 + 2HCl = C_6H_4(COOH)NH_2 + N_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(COOH)NH_2 + 2Cl = C_6H_3 \equiv [-COOH, -NH_2, -Cl] + HCl$. — Derselbe berichtete über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *aromatische Diamidoverbindungen.* Entgegen Seiner[1]) früheren Angabe lassen sich auch solche Diamidoverbindungen, welche die beiden Amidogruppen in der m-Stellung zu einander enthalten, ohne Schwierigkeit in Diazoverbindungen überführen. Man mufs dabei nur darauf sehen, dafs die salpetrige Säure stets in sehr grofsem Ueberschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen der m-Diamidokörper zusammentrifft. Zur Darstellung von *m-Didiazobenzolverbindungen* (*Tetraazobenzolverbindungen*) stellt man eine etwa 2procentige Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin und eine Lösung von reinem Natriumnitrit vom specifischen Gewichte 1,1 dar. Letztere wird mit 1 Vol. verdünnter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,15 versetzt und in die Mischung unter starkem Umrühren so lange von der Phenylendiaminlösung eingegossen,

[1]) JB. f. 1884, 818.

bis die Farbe der Flüssigkeit dunkelgelb zu werden beginnt. Das in der Lösung befindliche *salzsaure m-Tetraazobenzol*[1]) konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit noch nicht in festem Zustande erhalten werden. Jedoch liefsen sich das Gold- und das Platindoppelsalz desselben darstellen. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Platinchlorid*, $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].PtCl_4$ (*m-Tetraazobenzolchlorid-Platinchlorid*), scheidet sich aus der obigen Flüssigkeit auf Zusatz von Platinchlorid in gelben, rundlichen, sehr kleinen Blättchen aus. Es löst sich fast nicht in kaltem Wasser und Alkohol, während es durch die heifsen Flüssigkeiten unter Stickstoffentwickelung zersetzt wird. Beim Erhitzen für sich in trockenem Zustande verpufft der Körper mit grofser Heftigkeit. *Salzsaures m-Tetraazobenzol-Goldchlorid* (*m-Tetraazobenzolchlorid-Goldchlorid*), $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].2AuCl_3$, wird analog dem vorigen Salze erhalten. Es ist ein explosiver, aus kleinen gelben Nädelchen bestehender Niederschlag. Die m-Tetraazobenzolverbindungen gleichen in ihren Umsetzungserscheinungen sehr den einfachen Diazoverbindungen. So zersetzt sich das obige Platindoppelsalz beim Erhitzen mit trockener Soda ähnlich wie das Platinsalz des Diazobenzols, indem gemäfs der Gleichung $C_6H_4=[-N=NCl,-N=NCl].PtCl_4 = C_6H_4Cl_2 + Pt + 2Cl_2 + 2N_2$ m-Dichlorbenzol sich bildet. Desgleichen stimmen die m-Tetrazobenzolverbindungen in ihrem Vermögen, mit Aminen und Phenolen Azoverbindungen zu erzeugen, mit den gewöhnlichen Diazoverbindungen überein. So liefert jenes Platinsalz mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylendiamin eine schwarzbraune, neutrale, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche, kaum krystallinische Substanz, welcher sehr wahrscheinlich die Formel $C_6H_4=(-N=NC_6H_4NH_2)_2$ zukommt. Mit β-Naphtoldisulfosäure liefert das Chloroplatinat des Tetrazobenzolchlorids einen in Wasser leicht löslichen, gelbrothen *Farbstoff* von der sehr wahrscheinlichen Formel $C_6H_4=[-N=NC_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$. Nach der angegebenen Methode lassen sich auch noch einige andere m-Diamidoverbin-

---

[1]) Der Körper wäre wohl richtiger als *m-Tetraazobenzoldichlorid* und seine Doppelsalze in entsprechender Weise zu bezeichnen! (*B.*).

dungen, wie das *m-Diamidotoluol* vom Schmelzpunkt 99° und das *m-Diamidonitrophenol*, $C_6H_2(OH)(NH_2)_2(NO_2)$ [1]), in entsprechende *Tetraazoverbindungen* überführen. Das *Platindoppelsalz* des aus letzterer Verbindung erhaltenen *m-Tetraazonitrophenols* krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, gelben, sechsseitigen Täfelchen oder Prismen von der Formel $(C_6H_2\equiv[-NO_2, -N=NCl, -O-N=N-])_2 . PtCl_4$. — Zum Schlufs macht Griefs noch einige Bemerkungen über die Diazotirung des *p-Phenylendiamins* [2]). Wird diese nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, so entsteht, wie bereits früher [2]) angegeben wurde, vorwiegend *p-Monoamidodiazobenzol*, welchem jedoch nach Nietzki [3]) mehr oder weniger grofse Mengen p-Tetrazobenzol beigemischt sein können. Zur Reindarstellung des erstgenannten von diesen beiden Körpern führt man das Gemisch in die Golddoppelsalze über und zersetzt diese, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff. Dabei geht das p-Tetraazobenzol fast vollständig in flüchtige Producte über, während das p-Amidodiazobenzol in ein *Chlorhydrat* verwandelt wird. Letzteres hinterbleibt beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung in weifsen Nadeln. Das *Golddoppelsalz* des p-Amidodiazobenzols hat nicht die früher angegebene Formel $C_6H_4=[-NH_2.HCl, -N=NCl].2AuCl_3$, sondern die einfachere $C_6H_4=[-NH_2.HCl, -N=NCl].AuCl_3$. Wird p-Phenylendiamin in der oben angegebenen Weise diazotirt, so liefert es ausschliefslich *p-Tetraazobenzol*. Das *Chloroplatinat* des letzteren ist ein explosiver, gelber, krystallinischer Niederschlag von der Formel $C_6H_4=[-N=NCl]_2 . PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe völlig reines p-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 54°). Analog dem Diazobenzol liefert auch das p-Tetrazobenzol ein *Perbromid*, welches rothgelbe krystallinische Körner bildet und beim Eintragen in wässeriges Ammoniak eine mit Wasserdampf leicht flüchtige, sehr explosive, betäubend riechende, neutrale Substanz erzeugt, die sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol löst und aus letzterem in schwach gelblichen, vier- bis sechsseitigen Tafeln

---

[1]) JB. f. 1870, 545. — [2]) JB. f. 1884, 820. — [3]) In der JB. f. 1884, 1874 citirten Abhandlung.

oder Prismen krystallisirt. Griefs hält den Körper für das dem Diazobenzolimid entsprechende *p-Didiazobenzolimid* (*Hexaazobenzol*), $C_6H_4(N_3)_2$.

O. Wallach [1]) lieferte weitere [2]) Beiträge zur Kenntnifs der *Azo-* und *Diazoverbindungen*. — Dafs das von Demselben früher [3]) beschriebene, durch directe Acetylirung von m-Toluylendiamin erhaltene *Monoacet-m-toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159 bis 160° thatsächlich die Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NHCOCH_{3[4]})$ hat, ergiebt sich aus den folgenden Untersuchungen Maafsen's. Das bei 77,5° schmelzende *Nitrotoluidin* (*o-Mononitro-p-amidotoluol*), $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NH_{2[4]})$ [4]), liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die bei 144,5° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[2]}, NHCOCH_{3[4]})$, und diese bei richtig geleiteter Reduction das obige Monoacet-m-toluylendiamin. Diese Methode ist zur Darstellung des letzteren Körpers zu empfehlen. — Weiter wurde das *p-Mononitro-o-amidotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NO_{2[4]})$, acetylirt und durch Reduction des *Acetylderivates* das *Monoacetyl-m-toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NHCOCH_{3[2]}, NH_{2[4]})$, dargestellt, welches bei 140° schmolz. — Aus beiden *Acet-m-toluylendiaminen* wurden gemischte *Diazoverbindungen* von neuem Typus bereitet, z. B. solche, in welchen die eine Diazogruppe mit einem Amin, die andere mit einem Phenol verbunden ist, von der Formel $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -N{=}NC_6H_4(OH)_{[4]}]$ beispielsweise. Es wurden ferner *Nitroverbindungen* gewonnen, die sich durch eine Art von Stellungsisomerie von einander unterscheiden, welche seither bei *Azofarbstoffen* unbekannt war. Solche durch Stellungsisomerie sich von einander unterscheidende Verbindungen sind beispielsweise die folgenden: $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$ und $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$. — Das bei 77,5° schmelzende, aus dem bei 71° schmelzenden Dinitrotoluol gewonnene *Nitrotoluidin* (*o-Mononitro-p-amidotoluol* [5]) wurde

---

[1]) Ann. Chem. 234, 350. — [2]) JB. f. 1882, 581. — [3]) JB. f. 1882, 582; f. 1884, 1003. — [4]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — [5]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660.

etwa eine Stunde lang mit 1 Thl. Acetanhydrid gekocht, das Product in kaltes Wasser gegossen und das ausfallende, bald krystallinisch erstarrende Oel aus sehr viel heifsem Wasser umkrystallisirt. Das derart resultirende *Acetnitrotoluidin*, $C_6H_3 \equiv (CH_3, NO_2, NHCOCH_3)$, bildete gefiederte, gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 144,5°. Limpricht und Cunerth[1]) hatten 160° angegeben. Durch Reduction des Acetnitrotoluidins (20 g) mit Eisen (20 g) und Essigsäure (50 ccm Eisessig und 200 ccm Wasser) in der Hitze entsteht *p-Acet-m-toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 159°. Dasselbe scheidet sich aus dem heifsem Filtrate beim Erkalten aus und ist nach dem Absaugen und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein. Es bildet weifse Nadeln und liefert durch Erhitzen mit Eisessig eine bei 221° schmelzende *Diacetylverbindung*. Durch Diazotiren der *Monoacet-* und Erwärmen der resultirenden *Diazoverbindung* mit Wasser entsteht leicht das bei 224 bis 225° schmelzende Acetamidokresol[2]). — Als das *p-Acet-m-toluylendiamin* (1 Mol.) mit Salzsäure (genau 2 Mol.) und wenig Wasser übergossen, in die eiskalt gehaltene Lösung langsam eine gleichfalls abgekühlte Auflösung von salpetrigsaurem Natrium (1 Mol.) eingetragen und die erhaltene gelbliche, klare Lösung der Diazoverbindung in eine durch Eis gekühlte Lösung von Dimethylanilin (2 Mol.) in nicht zu wenig Alkohol eingetragen wurde, erstarrte nach einiger Zeit das Ganze zu einem Krystallbrei. Ein Rest des entstandenen *p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilins*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N = NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$, wird aus dem Filtrate durch Wasser ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol erscheint die Substanz in goldgelben, bei 200° schmelzenden Blättchen. Die mit Säuren entstehenden *Salze* lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. Aus einer Lösung des Azokörpers in Alkohol oder Benzol fällt trockenes Salzsäuregas das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{20}N_4O . HCl$, in grünlich schimmernden Kryställchen. — Zur Eliminirung der Acetylgruppe kocht man die Verbindung etwa eine halbe Stunde mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) am Rückflufskühler,

[1]) JB. f. 1874, 754; f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1882, 689; f. 1884, 1003.

verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und neutralisirt mit Ammoniak. Darauf wird sofort filtrirt, da sonst grünblaue Farbstoffe entstehen, die Base gepulvert und ausgewaschen, zu wiederholten Malen in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, schliefslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene *p-Monoamidotoluol-o-azodimethylanilin*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N = NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -NH_{2[4]}]$, bildet gelbe, dem Musivgold ähnelnde und bei 145° schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen in heifsem Alkohol, Chloroform und Benzol lösen. Säuren erzeugen tiefrothe, durch viel Wasser zersetzbare *Salz*lösungen. — *Toluol-o-azodimethylanilin-p-azophenol*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N = NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -N = NC_6H_4(OH)_{[4]}]$, wird aus der vorigen Verbindung erhalten, indem man diese in Alkohol löst, 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Natriumnitrit in möglichst concentrirter Lösung hinzufügt, oder indem man die Base in einem Ueberschusse starker Salzsäure löst und ihr nach sehr gutem Kühlen 1 Mol. salpetrigsaures Natrium in Lösung zusetzt. Das durch Combinirung des Productes mit Phenol leicht entstehende Toluol-o-azodimethylanilin-p-azophenol löst sich mit röthlichgelber Farbe in warmen, verdünnten Alkalilaugen und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Es bildet in reinem Zustande röthlichgelbe, verfilzte, bei 159 bis 160° schmelzende Nadeln. In verdünnten Säuren ist dasselbe unlöslich. Aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen es leicht. — *Toluol-o-azodimethylanilin-p-azo-β-naphtol*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N = NC_6H_4N(CH_3)_{2[2]}, -N = NC_{10}H_6(OH)_{[4]}]$, erhält man analog dem vorigen Körper. Es ist in Chloroform schwer löslich. Nebenher entsteht in geringer Menge ein in Chloroform leichter lösliches *Product*, das nicht untersucht wurde. Der erstere Körper erscheint aus heifsem Chloroform in rothen, bei etwa 244° schmelzenden Nädelchen, die nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und mit bordeauxrother in concentrirter Salzsäure löslich sind. — *p-Acetamidotoluol-o-azodiäthylanilin*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -N = NC_6H_4N(C_2H_5)_{2[2]}, -NHCOCH_{3[4]}]$, wird analog der entsprechenden, aus Dimethylanilin gewonnenen Verbindung erhalten. Der Kör-

per erscheint aus Alkohol in langen, glänzenden, röthlichbraunen, bei 159° schmelzenden Nadeln. Er löst sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, mit rother Farbe in Säuren. Die *Salze* werden durch viel Wasser zersetzt. — Um *o-Acet-m-toluylendiamin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -NH_{2[4]}]$, zu erhalten, wurde das bei 107° schmelzende *o-Amido-p-nitrotoluol*, $C_6H_3\equiv[-NH_{2[1]}, -CH_{3[2]}, -NO_{2[5]}]$ [1]), eine Stunde mit Acetanhydrid gekocht und das entstehende, bei 150 bis 151° schmelzende *o-Acetamido-p-nitrotoluol* [1]) mit Eisen und Essigsäure reducirt. Zur Ausführung der letzteren Operation wird die Acetylverbindung (10 g) in Alkohol (20 ccm) gelöst, nach dem Verdünnen mit Wasser (100 ccm) Eisenpulver (10 g) eingetragen, zum Sieden erhitzt und ein Gemisch von Eisessig (24 ccm) mit Wasser (etwa 40 ccm) langsam hinzugefügt. Nach beendeter Reduction verjagt man den Alkohol, fällt aus dem Filtrat das Eisen durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium und dampft das neutrale oder schwach alkalische Filtrat auf etwa 100 ccm ein. Es krystallisiren alsdann Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol bei 140° schmelzen und in Alkohol, Aether wie heifsem Wasser löslich sind. Das aus dem *Chlorhydrate* mit Platinchlorid erhaltene, in gelben Nadeln krystallisirende *Chloroplatinat*, $[C_6H_3(CH_3, NHCOCH_3, NH_2).HCl]_2.PtCl_4$, ist schwer löslich. Säuren spalten in der Wärme leicht die Acetylgruppe ab. Wird die Auflösung in kalten Säuren mit salpetrigsaurem Natrium versetzt, so entsteht eine *Diazoverbindung*, welche sich mit Aminen und Phenolen combiniren läfst. In dieser Weise wurden die folgenden Verbindungen erhalten. *o-Acetamidotoluol-p-azodimethylanilin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NHCOCH_{3[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$, bildet gelbrothe, bei 192° schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether lösen. Der Körper gleicht im allgemeinen Verhalten sehr dem p-Acetamidotoluol-o-azodimethylanilin. *o-Amidotoluol-p-azodimethylanilin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[1]}, -NH_{2[2]}, -N{=}NC_6H_4N(CH_3)_{2[4]}]$, wird aus dem vorigen Körper durch ein halbstündiges Kochen mit

---

[1]) Nölting und Collin, JB. f. 1884, 702.

10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), Zusatz von Wasser und Neutralisiren gewonnen. Man verfährt dabei wie bei der Darstellung der isomeren Verbindungen. Das o-Amidotoluol-p-azodimethylanilin löst sich sehr schwer in heifsem Alkohol, leicht in Chloroform. Es erscheint in gelbrothen, bei 215° schmelzenden Nadeln. Der Körper läfst sich ziemlich leicht diazotiren und das *Diazoderivat* mit anderen Substanzen paaren. — Einige den vorstehend beschriebenen analoge Verbindungen stellte W. Brafs aus dem *Monoacet-m-phenylendiamin*, von Wallach und Schulze [1]) dar, und zwar nach den oben angegebenen Methoden. — *Acetamidobenzol-m-azodimethylanilin*, $C_6H_4=[-NHCOCH_{3[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_{2[3]}]$, erscheint aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 184°. Das aus dieser Substanz durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Ammoniak hervorgehende *Amidobenzol-m-azodimethylanilin*, $C_6H_4=[-NH_{2[1]}, -N=NC_6H_4N(CH_3)_{2[3]}]$, bildet goldglänzende, bei 165 bis 166° schmelzende, in Alkohol lösliche Blättchen.

Derselbe [2]) berichtete über das Verhalten einiger *Diazo-* und *Diazoamidoverbindungen.* — Einige der von *monoacetylirten Diaminen* abgeleiteten *Diazoderivate* [3]) zeigten in trockenem Zustande eine ziemlich grofse Beständigkeit. Die *Bromhydrate* lösten sich schwerer in Wasser und Alkohol, als man dies sonst bei analogen Salzen zu sehen gewohnt ist. Wird das (bei 159° schmelzende) *p-Acet-m-toluylendiamin* [3]) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure übergossen und unter Kühlen durch Eis diazotirt, so scheidet sich die *Diazoverbindung*, $C_6H_3\equiv[-CH_3, -N=NBr, -NH(COCH_3)]$, fast vollständig in gelben Blättchen aus. Als diese Substanz mit Acetanhydrid behandelt wurde, ergab sich der *Körper*, $(CH_3)C_6H_3=[-OCOCH_3, -NHCOCH_3]$. Mit Nitroäthan lieferte jener Diazokörper die *Verbindung* $(CH_3)C_6H_3=[-N=NCH(CH_3)NO_2, -NHCOCH_3]$ mit saurem Charakter. — Derselbe stellte ferner durch Combination von *Aminen der Fettreihe* mit *Diazoverbindungen* weitere [4])

---

[1]) JB. f. 1882, 584. — [2]) Ann. Chem. 235, 233. — [3]) Vgl. die vorstehende Abhandlung Desselben. — [4]) Siehe Baeyer und Jäger, JB. f. 1875, 695 f.

Diazoamidoverbindungen dar. Aus *diazotirtem Acettoluylendiamin* wurden mit *Diäthylamin* resp. *Piperidin* die *Verbindungen* $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-N(C_2H_5)_2, -NHCOCH_3]$ und $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-N(C_5H_{10}), -NHCOCH_3]$ gewonnen. Weiter wurden dargestellt die Körper *Toluol-o-* und *p-diazopiperidid*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[2]}$ und $C_6H_4(CH_3)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[4]}$, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N=N-N(C_5H_{10})_{[3]}$, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[4]})N=N-N(C_5H_{10})_{[2]}$ u. s. w. Namentlich die aus *secundären Aminen der Fettreihe* gewonnenen gemischten Diazoamidokörper zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser und oft durch grofses Krystallisationsvermögen aus. Die Bildung dieser Producte kann daher zur Befreiung *tertiärer* von *primären* und *secundären Basen* und zur Charakterisirung der beiden letzteren dienen. Auch *Coniïn* und *Glyoxalin* vereinigen sich leicht mit Diazoverbindungen. — Eingehender wurden die mit Hülfe von Piperidin erhaltenen einschlägigen Verbindungen studirt. Als in eine Lösung von $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-NC_5H_{10}, -NHCOCH_3]$ in absolutem Alkohol unter Abkühlen trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde, fiel rasch das krystallinische *Diazochlorid*, $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-Cl, -NHCOCH_3]$, aus, während salzsaures Piperidin gelöst blieb. Die Umsetzung war glatt nach der Gleichung $(CH_3)C_6H_3=[-N=N-NC_5H_{10}, -NHCOCH_3] + 2HCl = (CH_3)C_6H_3=[-N=NCl, -NHCOCH_3] + NHC_5H_{10}.HCl$ erfolgt. — Als Toluol-p-diazopiperidid (siehe oben) in trockenem Petroleumäther gelöst und trockene Salzsäure über- oder eingeleitet wurde, fiel ein weifses Gemisch einer sehr losen *Salzsäureverbindung* jenes Piperidids und von p-Diazotoluolchlorid aus. — Schon beim Auflösen der hierher gehörigen *Diazoamidoverbindungen* in kalten, wässerigen Säuren zerfallen jene in ihre Componenten. *Benzoldiazopiperidid*, $C_6H_5N=N-N(C_5H_{10})$ [1]), verhält sich in kalter salzsaurer Lösung genau wie Diazobenzolchlorid und giebt mit Platinchlorid sofort eine Fällung von Diazobenzolchloroplatinat. — Derselbe untersuchte ferner die Spaltungen der gemischten *Diazoamidokörper* durch kochende, concentrirte Halogenwasserstoffsäuren (Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12,

[1]) Siehe Baeyer u. Jäger, JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

Brom- und Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gewicht 1,49 resp. 1,96). Die Reaction verlief ziemlich glatt nach der Gleichung R–N=N–NR̈ + 2 HCl = RCl + N_2 + NHR̈.HCl u. s. w. Es ergaben sich in dieser Weise mit Leichtigkeit *Mono-Chlor-*, *Brom-* und *Jodbenzol* aus dem Benzoldiazopiperidid, *Chlor-*, *Brom-* und *Jodtoluol* aus Toluoldiazopiperidid, *Chlor-*, *Brom-* und *Jodtoluidin* aus *Acetamidotoluoldiazopiperidid* u. s. w. Wallach hält dafür, daſs diese Umsetzungen sich in manchen Fällen zur Darstellung von *Halogensubstitutionsproducten* eignen werden. Namentlich empfehlen sich in dieser Hinsicht die Paarungsproducte aus Diazosalzen und Piperidin. Werden die gemischten Diazoamidoverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, so entstehen wesentlich *Phenole*. Wird *Benzoldiazopiperidid* mit Ameisensäure erwärmt, so erfolgt eine sehr heftige Reaction. — Die nachstehenden Untersuchungen wurden von O. Wallach und C. Stalars ausgeführt. Zur Darstellung von *Benzoldiazopiperidid*[1]) trägt man eine eiskalte, verdünnte, mit 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium diazotirte Auflösung von 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salzsäure langsam in eine verdünnte, wässerige Lösung von 1 Mol. Piperidin und 1 Mol. Aetzkali ein, indem man durch Einwerfen von Eis die Temperatur niedrig erhält. Leitet man in eine Lösung des (bei 43° schmelzenden) Benzoldiazopiperidids in Aether oder Petroleumäther trockenes Salzsäuregas ein, so fällt ein Gemenge von Diazobenzolchlorid und salzsaurem Piperidin aus, welches beim Uebergieſsen mit Alkalilauge wieder Benzoldiazopiperidid liefert. — *Toluol-p-diazopiperidid*, $C_7H_7N{=}N{-}NC_5H_{10}$, wird mit Hülfe von p-Toluidin genau analog dem Benzoldiazopiperidid gewonnen. Es erscheint aus Alkohol oder Aether in derben, bei 41° schmelzenden, farblosen Prismen, die sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und vor allen anderen in Petroleumäther lösen. Aus der Auflösung in Petroleumäther fällt trockenes Salzsäuregas ein Gemisch von p-Diazotoluolchlorid und salzsaurem Piperidin aus. Die Lösung des frisch bereiteten Niederschlages in wenig Wasser erstarrt unter Abscheidung von

---

[1]) JB. f. 1875, 695 (Diazobenzolpiperidin).

Toluol-p-diazopiperidid. Aus einer salzsauren Lösung des Toluol-p-diazopiperidids schlägt Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_7H_7N_2Cl)_2 . PtCl_4$, des p-Diazotoluolchlorids nieder. Wässerige, concentrirte Halogenwasserstoffsäuren reagiren auf Toluol-p-diazopiperidid wie auf das Benzoldiazopiperidid. Es wurden in dieser Weise dargestellt *p-Monochlor-*, *p-Monobrom-* und *p-Monojodtoluol.* Verdünnte Schwefelsäure erzeugte in der Wärme *p-Kresol.* — *Toluol-o-diazopiperidid* wurde aus diazotirtem o-Toluidin und Piperidin als ein in Wasser unlösliches Oel erhalten, welches die gleichen Reactionen giebt wie das entsprechende p-Derivat. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure ergab sich *o-Monochlortoluol.* — Auch das aus dem bei 77,5° schmelzenden Nitrotoluidin [1]) dargestellte *o-Mononitrotoluol-p-diazopiperidid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}N_{[4]}{=}N{-}NC_5H_{10}$, ist ein Oel. Das aus dem bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin [2]) erhaltene *p-Mononitrotoluol-o-diazopiperidid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[4]})N_{[2]}{=}N{-}NC_5H_{10}$, erscheint aus Alkohol in schönen, bei 50 bis 51° schmelzenden Krystallen. Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure lieferte der Körper leicht das bei 77° schmelzende *Monobromnitrotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[2]}, NO_{2[4]})$. — Das aus m-Nitroanilin hervorgehende *Mononitrobenzol-m-diazopiperidid*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}{=}N{-}NC_5H_{10}$, ist ölförmig und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure *m-Monojodnitrobenzol* vom Schmelzpunkt 37 bis 38°. — *Benzoldiazoconiin* und *Toluol-p-diazoconiin* werden beim Vermischen der entsprechenden Diazoverbindungen mit Coniinlösungen als in Wasser unlösliche Oele erhalten. — *Acet-p-toluidin-o-diazobromid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N{=}NBr)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, wird gewonnen, indem man Acet-m-toluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ [3]), mit concentrirter Bromwasserstoffsäure übergiefst und unter guter Abkühlung eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit hinzufügt. Das ausfallende gelbe Product ist sehr beständig. Beim schnellen Erhitzen für sich explodirt es, während es beim Erhitzen in einer hochsiedenden indifferenten Flüssigkeit sich langsam zersetzt. So resultirte

---

[1]) JB. f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1884, 661. — [3]) Wallach, dieser JB. S. 1010.

beim Erhitzen von 5 g des trockenen Diazobromids mit 20 g Acetanhydrid unter starker Stickstoffentwickelung das *Diacetamidokresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OCOCH_3)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, vom Schmelzpunkt 132,5° [1]). — Beim langsamen Eintragen von 1 Mol. Acet-p-toluidin-o-diazobromid in eine abgekühlte Lösung von 1 Mol. Nitroäthan in 1 Mol. verdünntem Natriumalkoholat fällt *Acet-p-toluidin-o-diazonitroäthan*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-CH(CH_3)NO_2$, als rother Niederschlag aus, der sich in Alkali mit rother Farbe leicht auflöst. Säuren fällen wieder eine rothe, kaum in Wasser, nicht in Petroleumäther lösliche Verbindung aus, die aus Aetheralkohol in schönen, rothen, bei 143° schmelzenden Nadeln erscheint. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheint keine Zersetzung einzutreten. — *Acet-p-toluidin-o-diazodiäthylamid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NHCOCH_3)_{[4]}N_{[2]}=N-N(C_2H_5)_2$, wurde durch Eintragen von Acet-p-toluidin-o-diazobromid in eine kalte Diäthylaminlösung gewonnen. Es erscheint in farblosen, nadel- oder prismaförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 108° und zeigt die gröfste Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit der nachfolgenden Substanz. — *Acet-p-toluidin-o-diazopiperidid*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N=N-NC_5H_{10})_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, kann analog der vorigen Substanz dargestellt werden. Zweckmäfsiger aber diazotirt man Acettoluylendiamin in salzsaurer Lösung und trägt die Flüssigkeit in eine wässerige, durch Eis gekühlte Lösung eines Gemisches aus 1 Mol. Aetzkali und etwas mehr als 1 Mol. Piperidin ein, worauf das obige Product sofort ausfällt. Dasselbe löst sich leicht in warmem Alkohol und in Aether, schwer in Petroleumäther. Es schmilzt bei 154°. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die gut gekühlte, alkoholische Lösung des Körpers fällt gelbes krystallinisches *Acet-p-toluidin-o-diazochlorid* aus und salzsaures Piperidin bleibt gelöst. Jenes Diazochlorid, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(N_2Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$, ähnelt sehr dem oben erwähnten, entsprechenden Bromide. Ersteres ist aber in kaltem Wasser leichter löslich. Das trockene Chlorid ist ebenfalls sehr beständig

---

[1]) Nicht 137 bis 138°, wie Maafsen, JB. f. 1884, 1004, angegeben hatte.

und explodirt erst beim Erhitzen. Mit Piperidin erzeugt es sofort das Acet-p-toluidin-o-diazopiperidid. Das Acet-p-toluidin-o-diazochlorid zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol theilweise unter Bildung von Acetamidokresol. Beim Kochen des vorstehend besprochenen Diazopiperidids mit concentrirten wässerigen Halogenwasserstoffsäuren wird ersteres glatt gespalten. So erzeugte 25 procentige Salzsäure (3 Thle.) bei kurzem Erhitzen, bis kein Stickstoff mehr entwich, o-Chloracet-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NHCOCH_3)_{[4]}$ (Schmelzpunkt 105°), und o-Chlor-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(Cl)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$. Bromwasserstoffsäure wirkt in ganz analoger Weise ein. Es entsteht Monobromtoluidin, C_7H_8BrN.

W. Städel und H. Bauer[1]) machten Mittheilung über vortheilhafte Darstellungsweisen für mehrere *Azoverbindungen*. — Um *Diazoamidobenzol* zu erhalten, löst man Anilin (50 Thle.) in concentrirter Schwefelsäure (15 Thln.) und Wasser (1500 Thln.), setzt bei 27° unter starkem Rühren allmählich eine Lösung von Natriumnitrit (18 Thln.) hinzu, indem man durch Einwerfen von Eisstückchen Sorge trägt, dafs die Temperatur zwischen 27 bis 30° bleibt. Das Diazoamidobenzol scheidet sich innerhalb 30 Minuten fast vollständig ab, und zwar in einer Ausbeute von 97 bis 98 Proc. der theoretischen. — Die Darstellung von *Amidoazobenzol* gelingt sehr einfach in folgender Weise. Man löst obiges Diazoamidobenzol (1 Thl.) noch feucht in 2 bis 3 Thln. Anilin, setzt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $^1/_{10}$ Thl. salzsaures Anilin hinzu und erhitzt etwa eine Stunde auf höchstens 40°. Nach 24 stündigem Stehen der Masse bei Lufttemperatur ist die Umlagerung vollendet. Man neutralisirt nun vorsichtig und unter Kühlen das freie Anilin mit Salzsäure, wobei das Amidoazobenzol in reinem Zustande abgeschieden wird. Man kann auch die sowohl dem freien Anilin als dem Amidoazobenzol entsprechende Menge starke Salzsäure resp. einen geringen Ueberschufs an letzterer rasch zusetzen und die heifs gewordene Flüssigkeit erkalten lassen. Dabei scheidet sich das Amidoazobenzol in

---

[1]) Ber. 1886, 1952.

schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. — Will man bei der Darstellung des Amidoazobenzols die vorherige Erzeugung von Diazoamidobenzol umgehen, so löst man 1 Mol. salzsaures Anilin in etwa 5 bis 6 Mol. Anilin, setzt bei 30 bis 40° eine concentrirte Lösung von etwas weniger als 1 Mol. salpetrigsaurem Natrium hinzu, läfst etwa 1 bis 2 Stunden bei 40°, dann 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und fügt die dem freien Anilin und dem Amidoazobenzol entsprechende Menge starke Salzsäure hinzu, wobei die Temperatur 70° nicht übersteigen soll. Beim Erkalten scheidet sich dann reines *salzsaures Amidoazobenzol* fast in der berechneten Menge aus. — Nach ähnlichen Methoden wurden noch mehrere hier aufgeführte Azoverbindungen dargestellt. Um *m-Mononitrophenylazodimethylamidobenzol*, $(NO_2)C_6H_4N{=}NC_6H_4N(CH_3)_2$, zu bereiten, mischt man 10 g Dimethylanilin, 11,3 g m-Nitranilin und 4,5 g concentrirte Schwefelsäure mit 600 bis 700 ccm Wasser und trägt bei 27° langsam eine Lösung von 7 g käuflichem Natriumnitrit in etwa 70 ccm Wasser ein. Der sich sofort abscheidende rothgelbe Körper wird nach 30 Minuten abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt über 21 g. Die Verbindung wird von keinem Lösungsmittel leicht, von Alkohol ziemlich schwer aufgenommen. Aus letzterem erscheint sie in schönen, rothen, glänzenden, bei 159 bis 160° schmelzenden Blättchen. Bei der Behandlung mit der für die totale Reduction berechneten Menge Schwefelammonium in warmer alkoholischer Flüssigkeit, bis zum Verschwinden des Geruchs nach Schwefelammonium, entstehen stets m-Nitroanilin (Schmelzpunkt 114°) und p-Amidodimethylanilin. Letzteres ergiebt sich, neben m-Phenylendiamin, auch bei der Reduction mit Zink und Salzsäure. Die Reactionsflüssigkeit gab mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat, Chlorkalk oder am besten übermangansaurem Kalium einen schönen blauen *Farbstoff*, der Seide und Baumwolle direct färbt, und zwar fast so schön und echt wie Methylenblau. — *m-Monochlorphenylazodimethylamidobenzol*, $C_6H_4(Cl)_{[1]}N_{[3]}{=}N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, wird analog der vorigen Verbindung aus m-Chloranilin und Dimethylanilin erhalten. Es krystallisirt in schönen, gelben, ziemlich leicht in

Alkohol löslichen und bei 98° schmelzenden Blättchen. — *m-Mononitrophenylazo-m-chlordimethylamidobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_{[1]}N_{[3]}=NC_6H_3ClN(CH_3)_2$, wird nach demselben Verfahren aus m-Nitroanilin und m-Chlordimethylanilin gewonnen. Dasselbe erscheint aus Alkohol in rothgelben, bei 155 bis 156° schmelzenden Blättchen. Bei der Reduction mit Zink und Säure liefert es ein Basengemisch, welches bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium einen schönen blauen *Farbstoff* giebt.

J. Kanonnikoff's [1]) Untersuchungen über *Azoverbindungen* mit *gemischten* und *substituirten* Radicalen sind auch an anderer Stelle [2]) bekannt gegeben worden. Das Product (Schmelzpunkt 68°) aus *o-Anisidin* und *o-Kresol* [1]) liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ebenfalls zwei dem Benzidin und Diphenylin entsprechende Derivate.

M. Lange [3]) erfand eine neue Synthese gemischter *Azofarbstoffe* aus *aromatischen Diaminen*. — Wird *Tetraazodiphenyl* [4]) (1 Mol.) mit Carbon- oder Sulfosäuren (1 Mol.) der aromatischen Amine oder Phenole in Gegenwart von Soda in Reaction gebracht, so entstehen ohne Farbstoffbildung [5]) beständige Substanzen. Die mit Hülfe von *Naphtionsäure*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3H$ (*Naphtylaminmonosulfosäure*), in vorstehender Weise erhaltene Verbindung $C_6H_4-N=N-SO_3-(NH_2)C_{10}H_5N=N-C_6H_4$ (Ring von C_6H_4 zu C_6H_4), welche das *Anhydrid* einer *Diazoazosulfosäure* ist, löst sich kaum in Wasser, Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Die feuchte Substanz verändert sich sehr langsam bei Abschlufs des Lichtes. Kochen mit Wasser führt sie in die entsprechende *Hydroxylverbindung* über, unter Austritt der Diazogruppe. Beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Beide so erhaltenen Producte sind *Farbstoffe*. — Wird die Diazoverbindung in eine alkalische Lösung eines Phenols, Amins oder einer Phenol- oder Aminsulfosäure eingetragen, so entstehen fast sofort *Disazofarbstoffe* von stark saurem Charakter. Mit Phenol verläuft die Umsetzung

---

[1]) JB. f. 1885, 1067. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 250 (Corresp.) — [3]) Ber. 1886, 1697. — [4]) JB. f. 1884, 815. — [5]) Vgl. Böttiger, JB. f. 1884, 1879.

nach der Gleichung $C_6H_4-N=N-SO_3(NH_2)C_{10}H_5N=N-C_6H_4$ + $C_6H_5(OH)$ + $NaOH$ = $C_6H_4N=NC_6H_4(OH)$, C_6H_4N $=NC_{10}H_5(NH_2)SO_3Na$. — Eine Anzahl dieser *Farbstoffe*, welche Baumwolle direct färben, stellt die Firma Ewer und Pick in Berlin schon seit längerer Zeit dar. — Analog wie aus Tetrazophenyl lassen sich aus allen *aromatischen Tetraazoverbindungen*, welche die beiden Diazogruppen in p-Stellung zu einander, resp. zur Bindestelle der beiden Benzolkerne enthalten, derartige *Diazoazoanhydrosulfosäuren* gewinnen.

H. Cornelius und B. Homolka[1]) haben gefunden, dafs sich *Hydroazobenzol* leicht mit den *Aethern* der *Ketonsäuren* [wie *Acetessigäther* und *Acetdicarbonsäure-Aethyläther*[2])], sowie mit *Aldehyden* zu schön krystallisirenden *Verbindungen* vereinigt. Von Denselben wurden die mit Hülfe von Aldehyden gewonnenen Körper näher untersucht, welche Sie *Hydroazoïne* nennen. — Das *Benzhydroazoïn*, $C_6H_5CH=[-N(C_6H_5)-N(C_6H_5)-]$, wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Hydrazobenzol mit sehr wenig mehr als 1 Mol. Benzaldehyd auf 120 bis 150°, bis eine Probe beim Uebergiefsen mit Eiswasser sofort erstarrt. Man destillirt den überschüssigen Benzaldehyd im Dampfstrome ab, löst den Rückstand in heifsem Alkohol und setzt in der Hitze so viel Wasser hinzu, dafs eben eine schwache Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das Benzhydroazoïn in schönen, bräunlichgelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 55° aus. Der Körper entsteht aus je 1 Mol. Benzaldehyd und Hydroazobenzol durch Austritt von 1 Mol. Wasser. — Von weiteren Hydroazoïnen wurden die folgenden dargestellt. — *o-Mononitrobenzhydroazoïn* bildet prachtvolle, gelbrothe, bei 66° schmelzende Tafeln. — *m-Methylbenzhydroazoïn* stellt rothgelbe, bei 64° schmelzende Nadeln vor. — *o-Oxybenzhydroazoïn* bildet gelbbraune, bei 58° schmelzende Täfelchen, *o-Mononitrozimmthydroazoïn* hellgelbe, bei 69° schmelzende Krystalle, *Furfurhydroazoïn* prachtvolle, bei 59° schmelzende Nadeln.

---

[1]) Ber. 1886, 2239. — [2]) Vgl. H. v. Perger, diesen JB. S. 1036.

J. V. Janovsky[1]) veröffentlichte über *Nitroazokörper* und *Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols.* — Das *β-Trinitroazobenzol*[2]) (corrigirter Schmelzpunkt 185⁰) und das bei 165⁰ (corrigirt), nicht bei 170⁰, wie früher[2]) irrthümlich angegeben wurde, schmelzende *α-Trinitroazobenzol* (beide aus Di-p-dinitroazobenzol) lösen sich in Alkohol und Aether schwer, in Aceton leicht. Das α-Derivat ist leichter in heifsem Alkohol löslich als das β-Derivat. Beide Körper geben in alkoholischer Lösung beim Kochen mit Natriumhydrat und wässerigem Schwefelammonium die für die Nitroverbindungen des Azobenzols charakteristische Blaufärbung[3]). — Läfst man rauchende Salpetersäure auf *p-Mononitroazobenzol*[4]) einwirken, so entstehen zwei, durch heifsen Alkohol oder Aceton von einander trennbare Nitroderivate. Das leichter lösliche ist mit dem bei 114,3⁰ (corrigirt) schmelzenden *Trinitroazobenzol* von Petriew[5]) identisch. Da es beim Reduciren p-Phenylendiamin neben einem noch zu untersuchenden *Triamidobenzol* ergiebt, so hat es die Constitution $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}{=}NC_6H_3(NO_2)(NO)_2$. Dieses Trinitroderivat liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium und Natronlauge eine charakteristische olivengrüne Färbung, die später in Olivenbraun übergeht. Das in Alkohol und Aceton schwerer lösliche zweite Trinitroderivat bildet sich in viel geringerer Menge als das vorige. Es ist schwefelgelb und erscheint aus Eisessig und heifsem Aceton in brillantglänzenden, rhombischen, bei 176⁰ (corrigirt) schmelzenden Tafeln mit den Combinationen $\bar{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$, P, ∞P und $\infty\breve{P}\infty$. Der Körper ergiebt in alkoholischer Lösung mit Natriumhydrat und Ammoniumhydrosulfid eine olivengrüne, dann eine braungelbe Färbung. Er erwies sich als identisch mit dem einen (α-) der durch Nitrirung des Di-m-dinitroazobenzols[6]) erhaltenen *Trinitroazobenzole*[7]). Er hat die Constitution $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N{=}NC_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ — *Di-m-p-trinitroazobenzol.* Das bei 112⁰ und das bei 170⁰ schmelzende Trinitroazobenzol

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 124; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93. — [2]) JB. f. 1885, 1062. — [3]) Daselbst S. 1063. — [4]) Daselbst S. 1060. — [5]) JB. f. 1870, 778. — [6]) JB. f. 1885, 1061. — [7]) Daselbst S. 1065.

geben bei reservirter Reduction intensiv gelbe *Triamidoazobenzole.* — *Di-m-dinitroazobenzol* [1]) liefert mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,51 zwei Nitroderivate [2]), die man am besten durch heifses Aceton von einander trennt. Das schwerer lösliche stellt das soeben erwähnte, bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol, $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N{=}NC_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$, vor. Das zweite, in Aceton oder Eisessig leicht lösliche Product (β-) [2]), — ebenfalls ein *Trinitroazobenzol* — bildet orangegelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 126,8° (corrigirt) schmelzende Prismen. Mit Ammoniumhydrosulfid und Alkali giebt dieser Körper eine grünblaue Färbung, die leicht in Braungrün übergeht. Mit Aceton und Natronlauge entsteht eine violette Färbung. Die Constitution dieses Trinitroazobenzols ist $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N{=}NC_6H_3(NO_2)_{[2 \text{ od. } 5 \text{ od. } 6]}(NO_2)_{[3]}$. Wird in eine Lösung von Azobenzol in überschüssigem Eisessig bei 40 bis 50° etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,52 eingetragen, so erfolgt eine stürmische Reaction und es scheidet sich ein neues *(o-)-Mononitroazobenzol* in rothen Nadeln aus. Es krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 130° (corrigirt), von welchen sich 0,380 Thle. in 100 Thln. Alkohol und 4,411 Thle. in 100 Thln. Aceton lösen. Auch Aether nimmt es leicht auf. Die heifse alkoholische Lösung wird durch Zusatz von Natronlauge olivengrün. Die alkalisch gemachte wässerige Lösung wird durch Ammoniumsulfhydrat chromgrün gefärbt. Die Farbe geht später durch Olivengrün in Rothgelb über. Das bei partieller Reduction dieses Körpers entstehende *Amidoazobenzol* ist weniger intensiv gelb als p-Amidoazobenzol. Sein *Chlorhydrat* stellt rubinrothe Prismen vor mit azurblauem Metallglanz. Bei völliger Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehen Anilin und o-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 101 bis 103°). Das neue Nitroazobenzol hat also die Constitution $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[2]}$. Mit concentrirter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,51) giebt dasselbe ein in seideglänzenden, langen, gelben Nadeln krystallisirendes *Nitroproduct* (*Nitroazooxybenzol?*)

---

[1]) JB. f. 1885, 1061. — [2]) Daselbst S. 1065.

vom Schmelzpunkt 157°, das sich in warmem Alkohol und Aceton löst. Bei der Reduction mit Schwefelammonium entsteht eine blaue, bald rothviolett werdende Lösung. Verdünntere Salpetersäure (specifisches Gewicht 1,4) liefert mit *o-Mononitroazobenzol* ein *asymmetrisches Dinitroazobenzol*. Wird o-Nitroazobenzol mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,3 behandelt und ihr nachher solche vom specifischen Gewicht 1,51 hinzugefügt, bis Alles gelöst ist, so fällt nach einigen Stunden das asymmetrische Dinitroazobenzol in langen, orangerothen, bei 214° (corrigirt) schmelzenden Nadeln aus, die sich aus siedendem Aceton in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln abscheiden. Heifser Alkohol löst sie nur schwer. Alkoholische Natronlauge färbt das Product blaugrün, in Gegenwart von Ammoniumhydrosulfid blau. Die Farbe geht in letzterem Falle allmählich in Violettblau über. Das aus diesem asymmetrischen Dinitroazobenzol hervorgehende *Diamidoazobenzol* unterscheidet sich wesentlich von dem aus Di-p-dinitroazobenzol [1]) entstehenden. Bei völliger Reduction des asymmetrischen Dinitroazobenzols mit Zinn und Salzsäure bilden sich zwei Chlorhydrate. Das in concentrirter Salzsäure schwerer lösliche der letzteren ist salzsaures p-Phenylendiamin. Das andere war wahrscheinlich o-Phenylendiaminchlorhydrat. Dem Dinitroazobenzol käme demnach die Formel $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[2]}$ zu, eines *o-p-Dinitroazobenzols*. Die Lösung des Dinitrokörpers in Aceton wird auf Zusatz von Natriumhydrat rothviolett. Die Farbe geht nach und nach in Bordeauxroth über. — Ein gleichfalls *asymmetrisches Dinitroazobenzol* hat Janovsky als Nebenproduct bei der Nitrirung [2]) der Azobenzol-p-monosulfosäure erhalten. Beim Verdampfen der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein in Wasser nicht, in heifsem Alkohol leicht und in Aceton noch leichter lösliches Harz aus. Die Menge des Harzes vermehrt sich mit der Dauer des Eindampfens. Es entsteht wahrscheinlich durch Verdrängung der Sulfogruppe und darauf folgende Nitrirung im zweiten Kerne. Durch Umkrystallisiren des Harzes aus siedendem Aceton resultirt

[1]) JB. f. 1885, 1061. — [2]) JB. f. 1882, 598.

das neue asymmetrische Dinitroazobenzol in schönen, orangerothen bei 211° (corrigirt) schmelzenden Blättern. Der Körper giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin und eine noch näher zu untersuchende Base. Dieses Dinitroazobenzol hat wahrscheinlich die Constitution $(NO_2)_{[3]}C_6H_4N=NC_6H_4(NO_2)_{[4]}$. Es giebt mit einer alkalischen Lösung von Ammoniumsulfhydrat eine dauernd blaue Lösung. — Das *Di-p-dinitroazobenzol* und die zwei hier besprochenen asymmetrischen Dinitroazobenzole zeigen in der Kälte gegen Ammoniumhydrosulfid und Natronlauge ein verschiedenes Verhalten. Das erstere Product giebt schon mit einigen Tropfen der Reagentien eine Blaufärbung, während die beiden anderen einen grofsen Ueberschufs der Reagentien erfordern. Alkoholische Natronlauge greift das bei 211° (corrigirt) schmelzende *m-p-Dinitroazobenzol* nicht an. Die Lösung in Aceton wird durch Alkalien violettroth gefärbt. — Wird Azobenzol in der Hitze nitrirt, so entsteht ein weiteres *Dinitroazobenzol*, welches in seideglänzenden, asbestähnlichen, blafs schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185° (corrigirt) krystallisirt. Der Körper löst sich leicht in Aceton, schwer in Alkohol. Mit Ammoniumsulfhydrat und Natriumhydrat giebt er eine Blaufärbung, welche rasch in Braun übergeht. — Zum Schlusse dieses Theiles der Abhandlung giebt Janovsky eine Zusammenstellung aller bisher durch directe Nitrirung des *Azobenzols* erhaltenen *Nitrokörper*. Aus derselben ist Folgendes nachzutragen. Das *Mono-p-nitroazobenzol* [1]) schmilzt bei 140,3° (corrigirt). Das *Di-p-dinitroazobenzol* [2]) giebt mit Ammoniumsulfhydrat und Natriumhydrat eine Blaufärbung, die bei längerem Stehen in Purpurfarbe übergeht. *Di-m-dinitroazobenzol* [1]) giebt bei gleicher Behandlung eine blauviolette Farbe. — Derselbe hat durch Versetzen einer Lösung von Azobenzol (1 Thl.) in Eisessig mit Brom (1 Thl.) und acht- bis zehntägiges Stehenlassen, besser durch kurzes Erwärmen im Wasserbade, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zwei *Monobromazobenzole* erhalten. Das leichter lösliche bildete goldgelbe,

---

[1]) JB. f. 1885, 1060. — [2]) Daselbst S. 1061.

brillantglänzende, flache, rhombische, bei 85° (uncorr.) schmelzende Nadeln. Das schwer lösliche zweite Product erscheint aus heifsem Alkohol in sattgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 187°. Läfst man das Brom einwirken, bis die braunrothe Farbe der Lösung verschwunden ist, so entsteht ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes *Bromhydroazobenzol.*

J. V. Janovsky und L. Erb[1]) machten Mittheilungen zur Kenntnifs der directen *Brom-* und *Nitrosubstitutionsproducte* der *Azokörper.* — Nach Eintragen der berechneten Menge Brom in eine mäfsig erwärmte Lösung von *Azobenzol* in Eisessig und weiterem Erwärmen fällt beim Abkühlen ein Gemisch von Bromiden aus. Wurde das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so entstanden leicht Hydrazobenzole und substituirte Benzidine. Wenn man die erwähnten Bromide mit Wasser fällt und mit Alkohol behandelt, so hinterbleibt *Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[2]}$[2]), das aus heifsem Alkohol in goldglänzenden, bei 187° (corr.) schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure geht schwer vor sich und liefert Anilin neben o-Amidobrombenzol (o-Bromanilin) vom Schmelzpunkt 29 bis 30°. Die alkoholischen Mutterlaugen vom o-Monobromazobenzol enthalten neben diesem Körper noch zwei Bromide, von denen nur das eine schon früher[2]) erhalten worden war. Zur Trennung der beiden Bromide von einander unterwirft man dieselben der fractionirten Krystallisation aus Weingeist von 80 bis 82 Proc. Das in letzterem schwerer lösliche Product ist *p-Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}$, das leichter lösliche *m-Monobromazobenzol*, $C_6H_5N{=}N_{[1]}C_6H_4Br_{[3]}$. Das bei 85° schmelzende p-Derivat erscheint aus Alkohol, Aceton und Aether in brillantglänzenden, goldgelben Nadeln. Es liefert leicht ein *Hydroazobrombenzol*, das weifse, brillantglänzende Nadeln bildet. Bei völliger Reduction entstehen Anilin und p-Bromanilin (Schmelzpunkt 63°). Die Ausbeute an p-Bromazobenzol ist stets bedeutend gröfser als diejenige an o-Bromazobenzol, namentlich

---

[1]) Ber. 1886, 2155. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung von Janovsky.

wenn die Lösung in Eisessig bei der Einwirkung des Broms concentrirt war. Aus der Mutterlauge vom p-Bromazobenzol scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten das m-Monobromazobenzol in orangegelben, grofsen, bei 53 bis 55° schmelzenden Blättchen ab. Dasselbe ist leicht löslich und kann unzersetzt verflüchtigt werden. Bei völliger Reduction giebt diese Verbindung Anilin und m-Bromanilin (Schmelzpunkt etwa 17°). — Für *Nitroazoverbindungen* ist das Verhalten bei der theilweisen Reduction mit Ammoniumsulfhydrat in warmer, alkalischer, weingeistiger Lösung charakteristisch. Dabei geben alle Nitroazokörper blaue, grüne oder violette Färbungen. Diese Färbungen scheinen von der Constitution der angewandten Nitroazoverbindungen abzuhängen. *o-Mononitroazobenzol* [1]) (Schmelzpunkt 127°) giebt in alkoholischer, mit wässeriger Natronlauge versetzter Lösung beim Erwärmen mit Ammoniumhydrosulfid eine grüne, *p-Mononitroazobenzol* [2]) eine beständige schön blaue Färbung. Das bei 112° schmelzende *Trinitroazobenzol* von Petriew [3]), $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N{=}NC_6H_3{=}[-NO_{2[2]}, -NO_{2[3 od. 5]}]$ [1]), lieferte bei derselben Reaction eine grüne Färbung, *o-Di-m-nitroazobenzol* ebenso. Eine weitere charakteristische Reaction der Nitroazokörper ist die folgende. Beim Versetzen der Lösungen in Aceton mit einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge entstehen schöne, violette oder rothbraune Färbungen. Auch *Dinitrobenzole* geben diese Reaction, wahrscheinlich unter Bildung von complicirten *Chinolinderivaten*. — Die oben erwähnte Blau- oder Grünfärbung der alkoholischen Lösungen von Nitroazokörpern mit Natronlauge und Ammoniumsulfhydrat ist auf die Bildung von Nitrolsäuren zurückzuführen. — Das aus dem o-Nitroazobenzol durch theilweise Reduction hervorgehende *o-Monoamidoazobenzol* gleicht sehr dem gewöhnlichen p-Amidoazobenzol, ist aber in Petroleumäther fast unlöslich. Die *Salze* des ersteren sind heller roth, leichter löslich und anders krystallisirt als die Salze des letzteren.

---

[1]) Siehe die vorstehende Abhandlung (Janovsky). — [2]) JB. f. 1886, 1060. — [3]) JB. f. 1870, 778.

R. J. Friswell und A. G. Green[1]) erörterten die Constitution des *Diazoamidobenzols* (*Diazobenzolanilids*[2]). Daſs letzteres die Formel $C_6H_5-N_2-NHC_6H_5$ hat, beweist der Umstand, daſs sich sehr leicht das Wasserstoffatom der Imidogruppe durch Alkoholradicale ersetzen läſst, unter Bildung von Verbindungen, $C_6H_5N_2-NRC_6H_5$, die alle Eigenschaften des ursprünglichen Diazoamidobenzols aufweisen und bei der Zersetzung durch überschüssige Säure ein Diazobenzolsalz und ein alkylirtes Anilin, C_6H_5NHR, liefern. Von den möglichen beiden Formeln $C_6H_5-N(\equiv N)-NHC_6H_5$ und $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$ für das Diazoamidobenzol erachten Dieselben die letztere als die wahrscheinlichere, weil der Körper durch alkalische Reductionsmittel kaum angegriffen wird. — *Diazobenzolmethylanilid* (*Methyldiazoamidobenzol*), $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5$, wird erhalten, indem man in eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) eine heiſse Lösung von Diazoamidobenzol (200 g) in absolutem Alkohol (500 ccm) einträgt und nach fast vollständigem Erkalten Methyljodid (170 g) hinzufügt. Es tritt sofort eine energische Reaction ein. Nach Verlauf derselben erhitzt man noch eine bis zwei Stunden lang, destillirt die Hälfte des Alkohols ab, fällt mit Wasser und trocknet das Oel über Chlorcalcium. Der Körper läſst sich nicht zum Erstarren bringen. Er ist nicht mit Wasserdampf flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig. Ueberschüssige kalte Salzsäure spaltet ihn in Monomethylanilin und Diazobenzol. In der Hitze entsteht aus letzterem Phenol. Jene Spaltung erfolgt gemäſs der Gleichung $C_6H_5N=N-N(CH_3)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NHCH_3$. — Um *Diazobenzolbenzylanilid* (*Benzyldiazoamidobenzol*), $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5$, darzustellen, versetzt man eine Lösung von Natrium (30 g) in absolutem Alkohol (300 ccm) mit einer heiſsen Auflösung von Diazoamidobenzol (200 g) in Alkohol (500 ccm) und erhitzt das Gemisch eine bis zwei Stunden mit Benzylchlorid (140 g). Das durch Wasser ausgefällte Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten und wird durch einmaliges Krystallisiren aus Al-

---

[1]) Ber. 1886, 2034; Chem. Soc. J. 49, 746. — [2]) JB. f. 1885, 1048.

kohol rein gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton bildet es schöne, gelbe, bei 81° (uncorr.) schmelzende Nadeln, die sich sehr leicht in Aceton, mäfsig in Alkohol, nicht in Wasser lösen und beim Erhitzen explodiren. Ueberschüssige Salzsäure spaltet es in gelinder Wärme in Benzylanilin und Diazobenzol, gemäfs der Gleichung $C_6H_5N=N-N(C_7H_7)C_6H_5 + HCl = C_6H_5N=NCl + C_6H_5NH(C_7H_7)$.

N. Moltschanowsky[1]) studirte die Einwirkung von *Ozon* auf *Azobenzol*. Es gelang Ihm, im Gegensatze zu den Angaben Saarbach's[2]), nicht, durch längeres Einleiten von Ozon bei 70° in mit sehr schwacher Natronlauge überschichtetes, geschmolzenes Azobenzol auch nur Spuren von *Mononitrobenzol* zu erhalten.

E. Mentha und K. Heumann[3]) untersuchten von Neuem[4]) Derivate des *p-Monochlorazobenzols*, $C_6H_5N=NC_6H_4Cl$. Als letzteres in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und wenig Schwefelsäure in der Kälte behandelt wurde, ergab sich ein weifses, in Wasser fast unlösliches Zinndoppelsalz. Durch Verjagen des Alkohols, Zusatz von Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Ausziehen des alkalisch gemachten Filtrates mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren resultirte eine gelbe, ölige Base. Das *Chlorhydrat*, $(NH_2)C_6H_4-C_6H_3(Cl, NH_2) . 2HCl$, der letzteren bildete weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Die aus diesem Salze mit Ammoniak als hellgelbes, amorphes Pulver gefällte Base (*Monochlordiamidodiphenyl*) verharzt beim Filtriren mehr oder weniger. Sie war nicht krystallisirt zu erhalten. Auch das *Platindoppelsalz*, welches sich in Krystallen ausscheidet, veränderte sich leicht. Anilin und p-Chloranilin entstanden nicht neben obiger Base. — Wenn p-Monochlorazobenzol mit 15 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure behandelt wird, so entsteht *p-Monochlornitroazobenzol*, $C_6H_4(NO_2)N=NC_6H_4Cl$[4]). Dieses wurde nach dem Fällen durch Wasser aus

1) Ber. (Ausz.) 1886, 876. — 2) Ber. (Ausz.) 1882, 383. (In den JB. nicht übergegangen.) — 3) Ber. 1886, 2970. — 4) Dieser JB. S. 1032.

Alkohol und Eisessig umkrystallisirt. Es bildete feine, blafsgelbe, bei 132,5° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Eisessig und heifsem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether lösten. Bei der Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure resultirten p-Chloranilin (Schmelzpunkt 70 bis 71°) und p-Phenylendiamin (Schmelzpunkt 140°). Hiernach kommt dem p-Mononitrochlorazobenzol die Constitution $(NO_2)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4Cl_{[4]}$ zu. — Erhitzt man p-Monochlorazobenzol (4 g) mit 10 procentiger, rauchender Schwefelsäure (90 g) kurze Zeit auf 60 bis 70°, bis sich eine Probe des Productes klar in Wasser löst, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus letzterem mehrmals um, so ergiebt sich *p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure*, $C_6H_4(SO_3H)N=NC_6H_4Cl$ [1]), in schönen, braunen, bei 148° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln. Diese Säure zersetzt die Chloride und Nitrate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Bei der Reduction der Sulfosäure mit Zinnchlorür entstanden Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure) und p-Chloranilin. Der p-Monochlorazobenzolmonosulfosäure kommt somit die Constitution $(SO_3H)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4Cl_{[4]}$ zu. Das ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol lösliche *Natriumsalz*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_3Na)$, erscheint aus heifsem Wasser in grofsen, orangegelben, perlmutterglänzenden Blättchen oder kleinen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_8N_2ClSO_3)_2Ba$, krystallisirt aus heifsem Wasser in fleischfarbigen, wasserfreien, glänzenden Nadeln. Die *Salze* mit Kalium, Magnesium, Calcium, Silber, Eisen und Chrom bilden weifse bis dunkelgelbe Nadeln. Das Kupfersalz krystallisirt in schönen, grünen Blättchen. Diese sämmtlichen Salze lösen sich sehr schwer in Wasser. — Aus dem bei 120° getrockneten Natriumsalze der Sulfosäure ergab sich durch Erhitzen mit viel überschüssigem Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur das *p-Monochlorazobenzolsulfochlorid*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2Cl)$. Zur Isolirung des letzteren wurde mit wenig Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Aus letzterem krystallisirte die Verbindung

---

[1]) Dieser JB. S. 1032.

in schönen, glänzenden, rothen, bei 130° schmelzenden Prismen, welche sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether lösten. Beim Kochen mit Wasser wird die Sulfosäure zurückgebildet. — Trockenes, überschüssiges Ammoniakgas scheidet aus der rothen, ätherischen Lösung des Sulfochlorids allmählich das *p-Monochlorazobenzolsulfoamid*, $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2NH_2)$, in gelbbraunen Kryställchen ab. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product bildet gelbbraune, bei 211° schmelzende Prismen. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und kaltem, leichter in heifsem Alkohol.

Dieselben [1]) machten ferner Mittheilungen über *p-Monochlorazo-* und *-hydroazobenzol*, sowie über das Verhalten des letzteren gegen Säuren. — Zur Darstellung des ersteren wurde salzsaures p-Amidoazobenzol (100 g) in concentrirter Salzsäure (220 ccm) und Wasser (2000 ccm) vertheilt, unter Abkühlen allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit (20 g) hinzugefügt, nach einigem Stehenlassen das Filtrat in eine siedende Lösung von Kupferchlorür (40 g) in concentrirter Salzsäure (360 ccm) langsam einfliefsen lassen, einige Zeit weiter gekocht und filtrirt. Den schwarzen Niederschlag behandelt man zunächst mit starker Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge, zieht ihn mit heifsem Alkohol aus und behandelt die Lösung wiederholt mit Thierkohle. Die aus derselben auskrystallisirenden gelbbraunen, schön diamantglänzenden Blättchen von p-Monochlorazobenzol, $C_6H_5N{=}NC_6H_4Cl$, schmolzen bei 88 bis 89° und liefsen sich sublimiren. Der Körper löst sich leicht in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem, ferner leicht in Aether und Benzol, sehr schwer in warmer, concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnten Säuren und in Alkalien. Beim gelinden Erwärmen des Körpers mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine bei 148° schmelzende *Monosulfosäure* [2]), deren *Salze* schön krystallisiren. Mit rauchender Salpetersäure entsteht ein bei 132,5° schmelzendes, hellgelbe Nädelchen vorstellendes *Nitroderivat* [3]). Wird *p-Diazoazobenzolchlorid* mit einer auf — 8° abgekühlten, salz-

---

[1]) Ber. 1886, 1686. — [2]) Dieser JB. S. 1031. — [3]) Dieser JB. S. 1030.

sauren Kupferchlorürlösung versetzt, so entsteht, ohne Entweichen von Stickstoff, ein brauner, kupferhaltiger Niederschlag. Dieser erleidet, nach dem Waschen mit Salzsäure und Wasser, schon beim Liegen über Schwefelsäure eine Zersetzung unter Abscheidung von p-Monochlorazobenzol. — Zur Ueberführung in *Monochlor-p-hydroazobenzol* wurde das p-Monochlorazobenzol in Alkohol gelöst, Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet und vorsichtig Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Es schieden sich alsdann schöne, lange, weifse, bei 89 bis 90° schmelzende Nadeln aus. Diese oxydirten sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht und verwandelten sich an der Luft in das Chlorazobenzol zurück. Der Hydrokörper ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — Als derselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und die Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisirt wurde, ergab sich obiges Monochlor-p-azobenzol. Neben diesem waren *Anilin* und *p-Monochloranilin* (Schmelzpunkt 70 bis 71°) entstanden. Um diese letzteren Basen von einander zu trennen, wurde das schwefelsaure Filtrat vom Chlorazobenzol mit Natronlauge versetzt, das Basengemisch mit einer Zinkvitriollösung erwärmt und das dabei ungelöst bleibende p-Monochloranilin mit Aether ausgezogen. Die wässerige Lösung enthielt das Anilin. Die Spaltung der Hydroazoverbindung erfolgte glatt nach der Gleichung $2(C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_4Cl) = C_6H_5N{=}NC_6H_4Cl + C_6H_4(Cl)_{[4]}(NH_2)_{[1]} + C_6H_5NH_2$.

Dieselben[1]) haben endlich *p-Cyanazobenzol*, $C_{13}H_9N_3$, dargestellt, indem Sie p-Amidoazobenzolchlorhydrat (40 g) in Ihrer[2]) früheren Weise diazotirten und die erhaltene Lösung in eine auf 90° erhitzte Auflösung (600 ccm) von schwefelsaurem Kupfer (100 g krystallisirtes Salz) und Cyankalium (112 g von 90 Proc. Gehalt) langsam eintropfen liefsen. Es entwich Stickstoff und es bildete sich ein anfangs heller, schliefslich dunkelbraun werdender Niederschlag. Dieser wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und dann der Sublimation unterworfen. Dabei ergab sich das Cyanazobenzol

[1]) Ber. 1886, 3022. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

in braungelben Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 100 bis 101° schmolzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Er ist an der Luft sehr beständig. Das reine Product liefert bei dreistündigem Kochen mit mäfsig concentrirter Kalilauge ziemlich leicht die *p-Azobenzolmonocarbonsäure*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4(CO_2H)$, deren *Kaliumsalz* aus dem braungelben Filtrate beim Erkalten in glänzenden, braungelben Nadeln herauskrystallisirt. Aus dem mehrmals aus Wasser umkrystallisirten Salze ergab sich durch Fällen mit Salzsäure und Krystallisiren aus Alkohol die Carbonsäure in braunen, langen, diamantglänzenden Prismen. Dieselbe ist auch in Aether und warmem Benzol löslich. Sie färbt sich oberhalb 210° dunkel und zersetzt sich. Beim Glühen mit Kalk lieferte sie eine in langen, hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung, anscheinend *Azophenylen*, $C_{12}H_8N_2$, vom Schmelzpunkt 170 bis 171°. Das *Kaliumsalz*, $C_{13}H_9N_2O_2K$, der Carbonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und erscheint daraus wasserfrei. Auch Alkohol nimmt es auf. Das *Barymsalz*, $C_{26}H_{18}N_4O_4Ba$, stellt blasse, braungelbe, wasserfreie, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche Nadeln vor. Das *Ammonium*- und *Natriumsalz* bildet gelblichweifse Nadeln. Das *Magnesiumsalz* ist weifs, das *Blei*- und *Silbersalz* gelblich, das *Eisenoxydsalz* bräunlich.

C. H. Matthiefsen und W. G. Mixter[1]) haben *p-Dibrom-o-azoacetanilid* in folgender Weise dargestellt: p-Bromanilid wurde nitrirt, das aus Alkohol umkrystallisirte *p-Monobrom-o-nitroacetanilid* (40 g) in wenig heifsem Alkohol gelöst und in der Hitze mit starker, wässeriger Ammoniaklösung und viel platinirtem Zinkstaub versetzt. Nach $^1/_2$ stündiger Digestion filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Alkohol, behandelt ihn dann mit verdünnter Salzsäure und wäscht ihn gründlich mit Wasser und Alkohol aus. Sein Gewicht betrug alsdann in trockenem Zustande 10 g. Das Filtrat gab bei weiterer Behandlung mit Zink keine Fällung mehr. Der Niederschlag hatte annähernd

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 347.

die Zusammensetzung $(C_6H_3Br{=}N{-}NHC_2H_3O)_2$, nachdem er mit concentrirter Salzsäure vier Stunden auf 100° in geschlossenen Röhren erhitzt worden war. Das so resultirende p-Dibrom-o-azoacetanilid besitzt eine hellrothe Farbe, ist unlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Es schmilzt bei 280 bis 282° und wird durch kochende, alkoholische Kalilösung schwer verseift, wobei ein dunkelrother, schwach basischer, in Alkohol löslicher Körper entsteht. Reines *p-Dibrom-o-azoanilin* war in dieser Weise nicht zu erhalten.

P. P. Cleve[1]) untersuchte die Einwirkung von *Benzaldehyd* auf *Hydroazobenzol*. Beim Kochen am Rückflufskühler entstand *Azobenzol*. Wird Chlorzink zugesetzt, so erfolgt in der Hitze eine lebhafte Reaction. Das Hauptproduct der letzteren krystallisirt aus Benzol oder Chloroform in gelben, glänzenden, schwer löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 232°. Salzsäure spaltet das Product in Benzaldehyd und Benzidin. Der Körper läfst sich auch aus Benzaldehyd und *Benzidin* erhalten[2]). Er ist *Benzylidenbenzidin*, $C_{12}H_8(NC_7H_6)_2$.

A. Müller[3]) beobachtete bei Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Hydroazobenzol*, $C_6H_5NH{-}NHC_6H_5$, die verhältnifsmäfsig leichte Bildung von Alkohol neben einem Condensationsproducte, welches ein am Stickstoff *phenylirtes Chinizin*, $C_6H_4{=}[{-}N{-}NC_6H_5{-}C(CH_3){-}CH{=}C(OH){-}]$, vorstellt. Man erhitzt zur Darstellung des letzteren 5 g Hydroazobenzol mit 15 g Acetessigäther im geschlossenen Rohre etwa drei Stunden auf 100 bis 150°, läfst die braune Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten und wäscht die Krystalle mit wenig Alkohol. Dieselben schmelzen bei 120°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser. Die aus Wasser umkrystallisirte Substanz enthält Krystallwasser (1/2 Mol.). Dieselbe hat gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften. Sie löst sich in saurem oder alkalischem viel leichter als in reinem

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 188 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1878, 614. — [3]) Ber. 1886, 1771.

Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten stets unverändert wieder aus. Salze entstehen also nicht. Aus einer heifsen, salzsauren Lösung der Verbindung scheidet sich nach Zusatz von Platinchlorid beim Erkalten das *Chloroplatinat* in goldgelben Blättchen aus.

H. v. Perger[1]) hat auf *Hydroazobenzol Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäure-Aethyläther* einwirken lassen. Erstere beiden Körper reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander. Erhitzt man aber 1 Mol. Hydroazobenzol mit 1,5 bis 2 Mol. Acetessigäther vier bis fünf Stunden auf 120°, zieht die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze mit kochender, verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das heifse Filtrat mit Ammoniak, kocht den Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus und läfst die Lösung erkalten, so scheidet sich *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, $C_6H_4=[-N-N(C_6H_5)-C(CH_3)-CH_2-CO-]$, in Krystallen ab. Das wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirte Product bildet schöne, weifse, bei 122° schmelzende Nadeln. 10000 Thle. Wasser von 22° nehmen 4,8 Thle. davon auf. Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aceton lösen leicht, Aether und Benzin bei gewöhnlicher Temperatur schwer. Kaliumdichromat reagirt nicht auf die essigsaure Lösung des Körpers, ebensowenig Brom auf die alkoholische. Die Verbindung ist eine einsäurige, schwache Base. Sie löst sich in wenig concentrirter Salzsäure. Die Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Das entstandene *Chlorhydrat* wird durch Wasser, namentlich in der Hitze, zersetzt. Aehnlich ist das Verhalten der Base gegen concentrirte Schwefelsäure. In alkoholischer Lösung verhält sich der Körper gegen Eisenchlorid genau wie das Antipyrin. Eine verdünnte salzsaure Lösung giebt mit wenig salpetrigsaurem Natrium eine schwach grünliche Färbung und gelbgrünliche Flocken. Löst man die obige Base in wenig concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 20 procentigem Alkohol bis zur klaren Auflösung und setzt die berechnete Menge Natriumnitrit

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 191.

hinzu, so fällt eine allmählich erstarrende, gelblichgrüne Masse aus. Das Product giebt mit phenolhaltiger Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. Obige Base liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, welches aus stark salzsaurer, alkoholischer Lösung umkrystallisirt werden kann. — Wenn man den *Aethyläther* (2 Mol.) der *Acetondicarbonsäure* [1]) mit *Hydroazobenzol* (1 Mol.) drei bis vier Stunden auf 120° erhitzt, das ölige, braune Product mit Natronlauge erhitzt, bis kein Alkohol mehr auftritt, die braune Schmelze mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausfallende Harz für sich im Oelbade erhitzt, das Product mit verdünnter Salzsäure auskocht und die beim vorsichtigen Neutralisiren des Filtrates mit Ammoniak resultirenden Nadeln in gleicher Weise reinigt wie das *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, so ergiebt sich wiederum letzterer Körper.

Derselbe [2]) studirte weiter [3]) die Einwirkung von *Acetessigäther* und *Acetondicarbonsäureäthyläther* auf *Hydroazoverbindungen*. — H. v. Perger [3]) hat schon vor der Veröffentlichung von A. Müller [4]) „über die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydroazobenzol" kurz über obigen Gegenstand berichtet und auf jene allgemeine Reaction ein amerikanisches Patent genommen. Die Angaben Müller's weichen von den Beobachtungen v. Perger's in einzelnen Punkten ab. — Der Schmelzpunkt des reinen Reactionsproductes aus Acetessigäther und Hydroazobenzol — *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizins* — liegt nicht bei 120°, sondern bei 122° [3]). Der Körper krystallisirt im Gegensatz zu Müller's Angabe wasserfrei, hat also die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ und nicht $(C_{16}H_{14}N_2O)_2 . H_2O$. — Auch die aus ihrem durch Condensation von Acetondicarbonsäureäthyläther und Hydroazobenzol leicht zu erhaltenden *Aether* durch Verseifen hervorgehende *N-Phenyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure* liefert jenes Phenylmethyloxychinizin. — Letzteres entsteht schon beim Erhitzen von Acetessigäther und Hydrazobenzol im

---

[1]) JB. f. 1884, 1144. — [2]) Ber. 1886, 2140. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) Dieser JB. S. 1035.

offenen Gefäfse auf 120° in einer Ausbeute von 60 bis 65 Proc. der theoretischen. — Auch *m-Hydroazotoluol* (1 Mol.) und *Acetessigäther* (2 Mol.) lassen sich leicht condensiren, wenn sie sechs Stunden in offenem Gefäfse auf 120 bis 125° erhitzt werden. Aus der rothbraunen Schmelze erhält man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser und Krystallisirenlassen das *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin*, $C_{18}H_{18}N_2O$, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 143° schmilzt und rein ist. Die Ausbeute an Rohproduct beträgt 70 bis 72 Proc. der Theorie. Der Körper hat annähernd die gleiche Löslichkeit wie das Phenylderivat und giebt die charakteristische Reaction [1]) der Antipyrine mit Eisenchlorid. Salpetrige Säure führt ihn in eine schwach grüne *Isonitrosoverbindung* über. — *m-Hydroazotoluol* und *Acetondicarbonsäureäthyläther* liefern unter den nämlichen Bedingungen *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäureäthyläther*. Erhitzt man die Schmelze auf dem Wasserbade mit Natronlauge und zersetzt dann mit verdünnter Säure, so ergiebt sich die freie *N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizincarbonsäure*, welche beim Erhitzen im Oelbade glatt in Kohlensäure und das obige N-m-Tolyl-Py-1-Methyl-3-Oxychinizin zerfällt.

A. Hand [2]) publicirte über *Diazoverbindungen*. Es gelang Ihm, aus den *Perbromiden* der *o-* und *m-Diazobenzoësäure* durch Kochen mit Alkohol die *Monobrombenzoësäuren* zu erhalten, in welchen das Brom die früher vom Stickstoff in den Amidobenzoësäuren eingenommenen Stellen inne hatte. — Leitet man salpetrige Säure in eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung von *o-Monoamidobenzoësäure* (*Anthranilsäure*) ein, indem man eine Temperaturerhöhung ausschliefst, so färbt sich die Flüssigkeit bald tiefer braunroth und scheidet schwach gelbe Krystalle ab. Als die Menge der letzteren nicht mehr zunahm, wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Der Körper erwies sich als die *halbsalpetersaure o-Diazobenzoësäure*, $C_{14}H_9N_5O_7$ (Verpuffungspunkt 95°), von Griefs [3]). Eine weitere Menge dieser

---

[1]) JB. f. 1884, 879. — [2]) Ann. Chem. 234, 144. — [3]) JB. f. 1861, 413 (*Diazosalyl-Salpetersäure*).

Verbindung ergab sich auf Zusatz von Aether zu der Mutterlauge. Die Substanz explodirte bei 95° oder durch Schlag heftig. An der Luft wurde sie allmählich dunkler. Wasser nimmt den Körper leicht auf und erzeugt in der Hitze Salicylsäure. Alkohol löst in der Kälte schwerer, in der Hitze leicht, Aether fast nicht auf. Als die Verbindung in alkoholischer Lösung nochmals mit salpetriger Säure behandelt wurde, fand keine Einwirkung mehr statt. Hand legt dem Körper die Constitution $(CO_2H)C_6H_3 = \left[\begin{matrix}-N-N- \\ | \quad | \\ -N-N\equiv\end{matrix}\right] \equiv [=C_6H_3(CO_2H), -H, -NO_3]$ bei. Die von Griefs (a. a. O.) durch Einleiten von salpetriger Säure in eine salpetersaure Lösung von Anthranilsäure erhaltene *(voll-)salpetersaure o-Diazobenzoësäure (Diazobenzoësäurenitrat)*, $C_{14}H_9N_5O_7 . HNO_3$ oder $2(C_7H_5N_3O_5)$[1], läfst sich auch aus der halbsalpetersauren o-Diazobenzoësäure durch Lösen der letzteren in wenig absolutem Alkohol, Zusatz der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure und Fällen mit Aether gewinnen. Aus der salpetersauren o-Diazobenzoësäure läfst sich andererseits die halbsalpetersaure durch Lösen der ersteren in Wasser, Fällen mit Alkohol und mehrfaches Wiederholen dieser Operationen gewinnen. Beide *Nitrate* verändern sich beim längeren Aufbewahren im verschlossenen Gefäfse unter Dunkelfärbung und schliefslicher Verharzung. — Das *Sulfat* der *Anthranilsäure*, welches aus Wasser in weifsen, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert beim Einleiten von salpetriger Säure in die kalt gesättigte, alkoholische Lösung, bis sich keine weiteren Krystalle mehr abscheiden, ebenfalls das volle *Nitrat*, $C_7H_5N_3O_5$, der *o-Diazobenzoësäure*. Dasselbe bildet schwach gelbliche, an der Luft rasch dunkel werdende Krystalle, die beim Erhitzen oder durch Schlag leicht explodiren. — Das *Sulfat* der *m-Monoamidobenzoësäure (Benzaminsäure)*, $[C_6H_4(NH_2)COOH]_2 . H_2SO_4$, bildet weifse, bei 225° schmelzende Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Mit diesem Salze erzeugt salpetrige Säure in der oben für das o-Derivat angegebenen Weise die *salpetersaure m-Diazobenzoë-*

---

[1]) JB. f. 1861, 417.

säure, $C_7H_5N_3O_5$. — Als o-Diazobenzoësäurenitrat mit der für die Bildung des Perbromids berechneten Menge Brom, gelöst in Bromwasserstoffsäure, behandelt wurde, schied sich das *Perbromid* des o-Diazobenzoësäurenitrats in grofsen, rothen Krystallen ab, die in viel Wasser löslich waren und durch Kochen mit 90 procentigem Alkohol zersetzt wurden. In letzterem Falle entstand *o-Monobrombenzoësäure* (Schmelzpunkt 148 bis 149°). — Das in analoger Weise bereitete *Perbromid* des *m-Diazobenzoësäurenitrats* ergab durch Zersetzung mit 90 procentigem Alkohol *m-Monobrombenzoësäure* (Schmelzpunkt 154°).

J. Remsen und A. G. Palmer [1]) studirten das Verhalten von *p-Diazo-o-toluolmonosulfosäure* gegen Alkohol [2]). Zur Darstellung dieser Säure wurde p-Nitro-o-toluolsulfosäure nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg [3]) bereitet, das Calciumsalz dieser Säure in das leicht zu reinigende und in schönen langen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz verwandelt, dieses in starker Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die resultirende dunkelrothe Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Durch Aufnehmen in Wasser und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ergab sich die p-Amido-o-toluolsulfosäure in harten, glänzenden Krystallen. (Hayes und Brackett fanden, dafs diese Reduction besser mit Zinn und Salzsäure gelingt.) — Behufs der Diazotirung wurde die sehr fein gepulverte Amidosäure in 5 bis 10 Thln. absoluten Alkohols vertheilt und ein rascher Strom von Salpetrigsäureanhydrid unter Kühlen mit Wasser und häufigem Schütteln nur so lange eingeleitet, bis die suspendirte Masse grobkörnig geworden war und sich nach dem Umrühren rasch absetzte. Man filtrirt nunmehr rasch ab und wäscht mit Alkohol aus. Der Diazokörper hält sich unter absolutem Alkohol lange Zeit unzersetzt, während er in trockenem Zustande an der Luft braun wird und sich zersetzt. Wasser nimmt die Substanz mit tiefrother Farbe leicht auf. Zur Zersetzung der p-Diazo-o-toluolsulfosäure mit Alkohol diente

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 243. — [2]) Vgl. Ascher, JB. f. 1871, 619 [1]; Jensen, JB. f. 1874, 689. — [3]) JB. f. 1869, 398.

ein *Apparat*, welcher das Operiren unter beträchtlichem constantem Ueberdruck (300 mm Quecksilber) mit gleichzeitigem Entweichenlassen der auftretenden, gasförmigen Producte (Stickstoff und Aldehyd) zuliefs. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein dunkler, röthlicher, stark saurer Syrup, welcher mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde. Das sich ergebende, schwer zu reinigende Baryumsalz wurde in das Natriumsalz, dieses mit Hülfe von Phosphorpentachlorid und von Ammoniak in das Amid verwandelt, letzteres dem dunklen schwammigen Reactionsproducte durch viel heifses Wasser entzogen, die Auszüge zur Trockne verdampft, der Rückstand zunächst aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, und dann wiederholt aus einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser umkrystallisirt. Das so in langen, platten, weifsen, glänzenden Nadeln erhaltene reine *Amid* schmolz bei 143 bis 144° (uncorr.). Es wurde als *p-Aethoxy-o-toluolsulfoamid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, SO_3H_{[2]}, OC_2H_{5[4]})$, erkannt. Die Mutterlaugen enthielten etwas *o-Toluolsulfoamid*, welches Ascher und Jensen (a. a. O) als Hauptproduct dieser Reaction angegeben hatten. — Heffter[1]) hatte ausgesagt, dafs Er aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure durch Einwirkung von Alkohol p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure erhalten habe, deren Amid bei 136° schmolz. Dieselben halten diese Angabe für zweifelhaft. — W. R. Orndorff beobachtete im Einklange mit vorstehendem Befunde, dafs bei der Zersetzung der *Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe* durch Alkohol das normale Product wahrscheinlich nicht der entsprechende Kohlenwasserstoff, sondern das betreffende *Phenetol* ist[2]). So liefert *Diazobenzol-*

---

[1]) JB. f. 1883, 1266. — [2]) Vgl. auch Wroblewsky, JB. f. 1870, 765 (Chlorphenetole aus Diazochlortoluolen); Fittica, JB. f. 1878, 757 (Aethoxybenzoësäure aus der reducirten und diazotirten gelben Nitrobenzoësäure); Hayduck, JB. f. 1874, 703 (Aethylkresolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfosäure); Zander, JB. f. 1879, 747 (Aethoxybenzoldisulfosäure aus Diazobenzoldisulfosäure); Paysan, JB. f. 1883, 1270 (o-Aethoxy-p-toluolsulfosäure aus o-Diazo-p-toluolsulfinsäure); Mohr, JB. f. 1883, 1273 (p-Aethoxybenzylsulfosäure aus p-Diazobenzylsulfosäure); Heffter, JB. f. 1883, 1266 (p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure aus p-Diazo-o-toluolsulfinsäure); Broun, JB. f. 1883, 1151 (o-Aethoxy-m-toluylsäure aus o-Diazo-m-toluylsäure); Schultz, JB. f.

nitrat oder *-sulfat* beim Kochen mit Alkohol sehr wenig *Benzol* und sehr viel Phenetol (*Phenol-Aethyläther*), $C_6H_5OC_2H_5$. — Dieselben haben ferner noch den Einflufs einer Veränderung des Druckes bei der Zersetzung der *p-Diazo-o-toluolmonosulfosäure* mit Alkohol untersucht. Bei Anwendung eines Ueberdruckes von 120 bis 130 mm Quecksilber entstanden auf 1 Thl. *o-Toluolsulfosäure* 3 Thle. *p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure.* Bei 300 mm Ueberdruck war hingegen, wie oben erwähnt wurde, nur wenig o-Toluolsulfosäure entstanden. Unter 500 mm Ueberdruck entstand anscheinend nur die p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure. Bei 90 mm Ueberdruck verlief die Reaction nur sehr unvollständig, wobei o-Toluolsulfosäure und p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure in ziemlich gleich grofser Ausbeute resultirten. Diese Versuche zeigen, dafs bei hohem Drucke vorzüglich die Reaction $C_6H_3(CH_3)(-N_2-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_3(CH_3, SO_3H, OC_2H_5) + N_2$ und bei niedrigem Drucke vornehmlich die Reaction $C_6H_3(CH_3)(-N_2-SO_3-) + C_2H_5OH = C_6H_4(CH_3, SO_3H) + N_2 + C_2H_4O$ stattfindet. — Bei einem Versuche, *o-Sulfobenzoësäure* durch Oxydation von Nitrotoluolsulfosäure, Reduciren der entstehenden Nitrosulfobenzoësäure, Ueberführen der gewonnenen Amidosulfobenzoësäure in die Diazosulfobenzoësäure und Behandlung der letzteren mit Alkohol darzustellen, ergab sich, dafs letzterer auf die Diazoverbindung beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 100° nicht einwirkte.

E. Mentha[1]) hat *Monochlorazo-p-toluol*, $C_{14}H_{13}ClN_2$, dargestellt. Er versetzte zur Gewinnung des letzteren Amido-p-azotoluol[2]) (4,5 g) mit Wasser (200 ccm) und concentrirter Salzsäure (150 ccm), fügte eine Lösung von Kupferchlorür (5 g) in concentrirter Salzsäure (45 ccm) hinzu, erwärmte auf 90° und trug allmählich eine Lösung von Natriumnitrit (2,5 g) in Wasser (25 ccm) ein. Dabei schied sich unter lebhafter Entwickelung von Stickstoff ein schwarzer, harziger Niederschlag aus. Aus letzterem wurde durch successives Behandeln mit Salzsäure und Natron-

---

1884, 849 (Diäthoxyditolyl aus diazotirtem Tolidin u. s. w.); Haller, JB. f. 1884, 797; Hofmann, JB. f. 1884, 731. — [1]) Ber. 1886, 3026. — [2]) JB. f. 1884, 838.

lauge, Kochen in alkoholischer Lösung mit Thierkohle und Krystallisirenlassen das Monochlorazo-p-toluol in schönen braunen, bei 97° schmelzenden Blättchen gewonnen, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol lösten. Der Körper ähnelt sehr dem p-Monochlorazobenzol [1]). Mit Schwefelammonium liefert er sehr leicht eine weiße *Hydroazoverbindung*, mit rauchender Salpeter- resp. Schwefelsäure ein *Nitro-* resp. *Sulfoderivat*.

E. Grevingk [2]) hat *Azoderivate* des *m-Xylenols*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}(OH)_{[4]}$, dargestellt. Letzteres erzeugt mit Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung sofort eine braunrothe, theerige Fällung, welche rasch fest und krystallinisch wird. Wird sie aus Eisessig und dann aus Ligroïn umkrystallisirt, so resultirt das *Phenylazo-m-xylenol*, $C_6H_5N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH$, in schönen, feinen, braunrothen Nadeln mit violettem Schimmer, die bei 175° schmelzen. Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und Chloroform. — Auch Diazobenzolsulfosäure verbindet sich in alkoholischer Lösung mit m-Xylenol; auf Zusatz von Kochsalz zur Mischung fällt das *Natriumsalz* des *Sulfophenylazo-m-xylenols*, $C_6N_4(SO_3H)N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH$, als gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus. Löst man diesen auf und versetzt mit Chlorbaryum und Salzsäure, so fällt das fast unlösliche wasserfreie *Baryumsalz*, $[C_6H_4(SO_3)N{=}NC_6H_2(CH_3)_2OH]_2Ba$, aus. Die Sulfosäure giebt bei der Reduction Sulfanilsäure und ein *Monoamidoxylenol*, welches die Reactionen der o-Amidophenole zeigt. Das Phenylazo-m-xylenol liefert bei der Reduction Anilin und Amidoxylenol, wonach jenes eine o-Oxyazoverbindung ist. Obige Sulfosäure färbt in saurem Bade Wolle und Seide bräunlichgelb.

W. Poſspechow [3]) stellte ein *Azocumol* dar, indem Er von dem aus Isopropylbromid und Benzol in Gegenwart von Chloraluminium hervorgehenden Isopropylbenzol (Cumol) vom Siedepunkt 151 bis 153° ausging. Dieses wird behufs der Nitrirung zweckmäſsig in 2,5 Thle., durch Eis gekühlte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,52 eingetröpfelt, das Ganze in viel Wasser gegossen und das ausfallende Product nach dem Waschen mit

---

[1]) K. Heumann u. E. Mentha, dieser JB. S. 1032. — [2]) Ber. 1886, 148. — [3]) Ber. (Ausz.) 1886, 169.

Dampf destillirt. Die Ausbeute beträgt gegen 71 Proc. Den Nitrokörper löst man in Alkohol und reducirt ihn unter Abkühlen durch allmählich zuzusetzendes Natriumamalgam. Das durch viel Wasser ausgefällte und mit solchem gewaschene *Azocumol* bildet eine dunkelrothe Masse, welcher eine ölige, noch zu untersuchende Flüssigkeit beigemischt ist. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol ergiebt sich das Azocumol in feinen, hellgelben, bei 107,5° schmelzenden Blättchen. Der nämliche Körper resultirt durch Reduction des Nitrocumols mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge. 100 Thle. Alkohol vom specifischen Gewichte 0,796 lösen bei 19° 1,7486 und bei 19,2° 2,0456 Thle. Azocumol. 100 Thle. Aether nehmen von demselben Körper bei 16,4° 28,9932 und bei 15,2° 19,6612 Thle. auf. Die Verbindung zieht Benzoldämpfe an, indem sie zu einer rothen Flüssigkeit zerfliefst. Pofspechow hält dieses Azocumol für das unsymmetrische.

Vorstehende Untersuchungen Desselben über *Azocumol* sind auch an anderer Stelle [1]) mitgetheilt worden. Das aus dem *Isopropylbenzol* (Cumol) vom Siedepunkt 151 bis 153° erhaltene *Mononitrocumol* bildet eine leicht gelbliche Flüssigkeit, die bei 165 bis 170° sich zersetzt. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether erstarrt das Nitroderivat. Es schmilzt bei —35°. Das daraus gewonnene *Azocumol* (Schmelzpunkt 107,5°) löst sich in Aether, Benzin, Ligroïn und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. In alkalischer alkoholischer Lösung reducirt Zinkstaub das Nitrocumol zu *Hydroazocumol*, welches sich an der Luft sehr rasch oxydirt und dabei in Azocumol übergeht.

C. Liebermann [2]) hat sich mit der Säure $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ beschäftigt, welche Prinz [3]) durch Reduction der Nitroopiansäure mit Zinnchlorür erhalten und als *Azoopiansäure*, $[=NC_6H(OCH_3)_2(COH)(CO_2H)]_2$, aufgefafst hatte, obgleich dieselbe farblos war, sich durch Zinnchlorür nicht weiter reduciren liefs und beim Kochen mit Barytwasser ein Baryumsalz gab, welches nach der

---

1) Bull. soc. chim. [2] 46, 820 (Corresp.). — 2) Ber. 1886, 351. — 3) JB. f. 1883, 1157.

Analyse als amidohemipinsaures Baryum aufzufassen ist. Liebermann bestätigte bis auf geringe Unterschiede die von Prinz gemachten sachlichen Angaben, gab aber der Säure $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$ eine andere Formel. Gleichgültig, ob die Opiansäure die Constitution $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(COH)_{[2]}(OCH_3)_{2[4\,u.\,5]}$ oder $C_6H_2(CO_2H)_{[1]}(COH)_{[2]}(OCH_3)_{2[5\,u.\,6]}$ hat, kann bei der Nitrirung derselben die Nitrogruppe zum Aldehydreste in die o-Stellung treten. Es wäre in diesem Falle die Nitroopiansäure ein substituirter o-Nitrobenzaldehyd. Da nun o-Nitrobenzaldehyd bei der Reduction mit saurer Zinnchlorürlösung Anthranil, $C_6H_4=[-NH-CO-]$, das Anhydrid der Anthranilsäure, liefert, so würde Nitroopiansäure bei gleicher Behandlung *Dioxymethylanthranilcarbonsäure*, das *innere Anhydrid* der *Amidohemipinsäure*, $C_6H\equiv[-CO_2H_{[1]},-CO_{[2]}-NH-_{[3]},=(OCH_3)_{2[4\,u.\,5]}]$ oder $C_6H\equiv[-CO_2H_{[1]},-CO_{[2]}-NH_{[3]}-,=(OCH_3)_{2[5\,u.\,6]}]$, liefern. Diese Auffassung würde zu den Eigenschaften und dem Verhalten der vermeintlichen Azoopiansäure passen. Dafs in der Nitroopiansäure thatsächlich die Nitrogruppe in o-Position zur Aldehydgruppe sich befindet, zeigt ihr Verhalten gegen Aceton, mit welchem sie, in analoger Weise wie der o-Nitrobenzaldehyd [1]), ein *Indigoderivat* giebt. Letzteres wird erhalten, wenn man Nitroopiansäure in möglichst wenig Aceton löst, den Ueberschufs an letzterem thunlichst verjagt, mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt, so viel 2procentige Natronlauge hinzufügt, bis die gelbe Farbe in Grünroth übergeht, und einige Zeit auf 40 bis 50° erwärmt. Es scheiden sich alsdann grüne Flocken aus, welche mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Bei der Darstellung dieses substituirten Indigo's wird übrigens statt des Natrons besser Barytwasser angewandt, wodurch der *Farbstoff* als grünes Baryumsalz ausfällt. Wendet man statt des Acetons Brenztraubensäure an, so ergiebt sich der gleiche Farbstoff. Derselbe ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton selbst in der Siedehitze unlöslich, in Eisessig und Acetanhydrid mit blaugrüner Farbe wenig, in Anilin und namentlich in Phenol mit grüner Farbe leichter löslich. Siedendes

---

[1]) Vgl. die Indigosynthese von Baeyer und Drewsen, JB. f. 1882, 636.

Wasser nimmt ihn etwas auf. Leicht löst sich die Verbindung schon in der Kälte in ammoniakhaltigem Wasser mit blauer Farbe. Diese Lösung zeigt die Färbung und das Absorptionsspectrum des Indigocarmins. Baryum- und Calciumoxydlösungen fällen den Farbstoff als grüne flockige *Salze*, Mineralsäuren als grünen Niederschlag. Die mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösungen färben Wolle schön blau. Mit Zinkstaub und Alkali liefert der Farbstoff eine gelbe Küpe, aus welcher bei Luftzutritt blaue Flocken niederfallen. Der getrocknete Farbstoff ist eine blaugrüne Masse und giebt beim Erhitzen einen, demjenigen des Indigo ähnlich gefärbten Dampf. Dabei erfolgt Zersetzung und es tritt Vanillegeruch auf. Concentrirte oder rauchende Schwefelsäure löst den Körper mit schön veilchenblauer Farbe; Wasser fällt ihn dann wieder unverändert mit grüner Farbe. Es scheint also keine Sulfosäure entstanden zu sein. Die schwefelsaure Lösung zeigt von der Linie D bis F einen scharfen Absorptionsstreifen. Der Gehalt des Farbstoffes an Kohlen- und Wasserstoff stimmt zur Formel einer *Tetramethoxylindigodicarbonsäure*, $C_{16}H_4(COOH_{[2]}, OCH_{3[4]})N_2O_2$. Analog der Nitroopiansäure verhält sich ihr *Aether* gegen alkalische Acetonlösung.

E. Lellmann und A. Remy[1]) suchten festzustellen, ob sich bei der Reaction von Sandmeyer[2]) (Zerfall der *Diazochloride* in Gegenwart von Kupferchlorür in Stickstoff und das Chlorid des aromatischen Restes) wirklich, wie Letzterer annahm, zunächst Doppelverbindungen von Kupferchlorür mit dem Diazochloride bilden, deren Isolirung Diesem in Folge ihrer großen Zersetzlichkeit nicht gelungen war. Lellmann und Remy sind in der Naphtalinreihe zu einer solchen Doppelverbindung gelangt, welche sich als ziemlich beständig erwies und Brom statt des Chlors enthielt. Zur Darstellung des Kupferbromürs wurden Kupfersulfat, Bromkalium, Kupferspäne und Wasser bis zur Entfärbung gekocht[2]). Das beim Erkalten ausgeschiedene Bromür lösten Sie in Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1,5. Außerdem wurden zur Bereitung einer Lösung von *β-Naphtalindiazo-*

---

[1]) Ber. 1886, 810. — [2]) JB. f. 1884, 467.

bromid 14,3 g *β*-Naphtylamin mit 60 g starker Bromwasserstoffsäure verrieben, Eisstücke behufs der Abkühlung hineingeworfen und langsam 7,3 g salpetrigsaures Natrium, in 40 g Wasser gelöst, unter gutem Umrühren hinzugefügt. Beim langsamen Eingiefsen der Diazobromidlösung in diejenige des Kupferbromürs fiel ein feuerrother Niederschlag aus, den Sie absaugten und auf einem Thonteller im Vacuum trockneten. Mischt man dagegen die beiden Lösungen in umgekehrter Weise, so ergiebt sich eine schwarze Fällung, welche continuirlich Stickstoff entwickelt, also in beständiger Zersetzung begriffen ist. Die rothe Verbindung hatte die Formel $C_{10}H_7N_2Br \cdot Cu_2Br_2$ eines *β-Naphtalindiazobromid-Kupferbromürs.* Indessen resultirte sie selten im Zustande völliger Reinheit. Sie wird bei längerem Aufbewahren schwärzlich und fängt dann an nach *β*-Bromnaphtalin zu riechen. Beim Kochen der Doppelverbindung mit Wasser zersetzt sie sich rasch unter Bildung von *β-Monobromnaphtalin* (Schmelzpunkt 58°). Die Ueberführung des *β*-Naphtylamins nach der Methode Sandmeyer's in *β*-Bromnaphtalin gelingt nicht in Abwesenheit der Bromwasserstoffsäure. Bei dem oben angegebenen Verfahren kann dagegen diese Säure auch in Wegfall kommen und das Diazobromid direct in die durch Kochen von schwefelsaurem Kupfer, Bromkalium und Kupferspänen erhaltene Flüssigkeit eingetragen werden. In letzterem Falle resultirten indessen nur 31 Proc. der theoretischen Ausbeute an *β*-Bromnaphtalin. Als versucht wurde, die Verbindung $C_{10}H_7N_2Cl \cdot Cu_2Cl_2$ (*β-Naphtalindiazochlorid-Kupferchlorür*) darzustellen, indem Sie eine Lösung des Diazochlorides in eine salzsaure Kupferchlorürlösung einfliefsen liefsen, entstand ein hellgelber Niederschlag. Dieser zersetzte sich fortwährend unter Stickstoffabgabe, so dafs er nicht in reinem Zustande zu erhalten war.

R. Nietzki und O. Goll[1]) haben das *β-Amidoazonaphtalin*[2]) diazotirt. — Dasselbe wird aus *β*-Naphtylamin in ähnlicher Weise und ebenso leicht gewonnen, wie das *α*-Amidoazonaphtalin[2]) aus *α*-Naphtylamin. Es krystallisirt aus Xylol oder Anilin in

---

[1]) Ber. 1886, 1281. — [2]) JB. f. 1885, 1072.

rothen, bei 156° schmelzenden, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslichen Nadeln. Der Körper hat im Vergleiche zum α-Derivate auffallend schwache basische Eigenschaften. Säuren färben die alkoholische Lösung des β-Amidoazonaphtalins violett. Dabei ist aber eine viel gröfsere Concentration der Säuren erforderlich als beim α-Derivate und die entstehenden *Salze* sind nur in Gegenwart von viel Säure existenzfähig. — Um das β-Amidoazonaphtalin zu diazotiren, wurde das erstere (15 g) in einem Gemische von Schwefelsäure (90 g) und Wasser (90 g) fein vertheilt und nach dem Kühlen durch Eis demselben eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natrium (5 g) allmählich hinzugefügt. Die anfangs schmutzigviolette Masse wurde hellbraun. Es trat selbst bei sorgfältigem Kühlen eine starke Gasentwickelung ein. Die nach etwa 3 Stunden gesammelte Fällung wurde mit siedendem Alkohol zersetzt und der später durch Wasser erzeugte Niederschlag zuerst aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper verlor bei weiterer Reinigung seine Löslichkeit in Alkohol, weswegen derselbe später aus Eisessig und zuletzt aus Anilin umkrystallisirt wurde. Aus der Auflösung in letzterer Flüssigkeit schieden sich, nach Zusatz von Alkohol in der Wärme, beim Erkalten schöne, rothbraune, bei 176° schmelzende Nadeln von *Oxyazonaphtalin*, $C_{20}H_{13}N_2OH$, aus. Der Körper sublimirt in prachtvoll goldglänzenden Nädelchen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Dieses Oxyazonaphtalin ist identisch mit demjenigen, welches aus β-Diazonaphtalin und β-Naphtol entsteht. Die Bildung der Verbindung in der obigen Weise erklären Dieselben dadurch, dafs die salpetrige Säure mit dem β-Amidoazonaphtalin zunächst eine sehr unbeständige *Diazoverbindung* liefere, welche schon beim Stehenlassen der Reactionsflüssigkeit zum Theil zersetzt werde. Auch bei der Zersetzung des directen Reactionsproductes mit Wasser, statt mit Alkohol, entstand reichlich jenes Oxyazonaphtalin. Aus der Bildung des letzteren mittelst des β-Amidoazonaphtalins auf obigem Wege leiten Dieselben ab, dafs dieses wirklich eine Amidogruppe enthalte. Dafs das β-Amidoazonaphtalin eine Diazoverbindung giebt, zeigt nach Denselben deutlich,

dafs ein Unterschied in der Constitution der *o-* und *p-Amidoazokörper*, wenigstens im Sinne der von Zincke[1]) für die o-Derivate aufgestellten Formeln, nicht bestehe.

O. Sachs[2]) studirte die Einwirkung von *Diazotoluolen* und *Diazophenolen* auf *β-Naphtylamin*, sowie die so entstehenden *Hydroazoïmidoverbindungen* des *β-Naphtylamins*. Die Reaction erfolgte leicht und die Producte verhielten sich ganz so, wie es Lawson[3]) für die von Ihm entdeckten Körper aus β-Naphtylamin und Diazobenzolderivaten resp. Diazonaphtalin angegeben hatte. Die Verbindungen werden nämlich durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, Phenole und β-Naphtylamin gespalten. Sie lassen sich ferner in *Acetyl-* und *Benzoylderivate* überführen und geben bei der Reduction keine *Hydrazine*, sondern *α-β-Naphtylendiamin*[3]). Die obigen Diazotoluolderivate des β-Naphtylamins werden durch Säuren sehr leicht gespalten, wobei o- und p-Kresol entstehen, schwerer die entsprechenden Diazophenolderivate. Doch ist in letzterem Falle die Zersetzung beim drei- bis vierstündigen Erhitzen mit 2 Vol. concentrirter Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 150 bis 160° ebenfalls eine ziemlich glatte. Mit Brom erzeugen jene Diazotoluolderivate Dibrom-β-naphtylamin und gebromte Kresole. — Zur Darstellung von *o-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* (*α β*) oder *α-β-Naphtylenhydroazoimido-o-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N{=}[-NH-, -NH-]{=}C_{10}H_6$, übergiefst man 5 g salzsaures o-Toluidin mit 5 g Wasser und 10 g concentrirter Salzsäure, kühlt gut, setzt allmählich 2,63 g, in 15 g Wasser gelöstes 90procentiges Natriumnitrit hinzu und giefst die erhaltene Lösung von *o-Diazotoluolchlorid* in eine kalte alkoholische Lösung von 5 g β-Naphtylamin. Das sich rasch ausscheidende krystallinische, rothe Product wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei es in schönen, rothen, rhombischen, stark glänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129° resultirt, die auch in Benzol, Toluol und Eisessig leicht löslich sind. Die *Salze* des Körpers mit Säuren sind wenig beständig und werden

[1]) JB. f. 1885, 1046, 1048. — [2]) Inauguraldissertation; vgl. JB. f. 1885, 1043 ff. — [3]) JB. f. 1885, 1038 f., 1041 f.

beim Behandeln mit Lösungsmitteln wieder zerlegt. Das *Chlorhydrat*, C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$.HCl, wird aus einer concentrirten Lösung der Base in warmem Alkohol durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in feinen, gelblichen Nadeln abgeschieden. Das aus einer ätherischen Lösung der Base durch eine gleiche Lösung von Schwefelsäure ausgefällte *Sulfat* bildete eine dunkelbraune Krystallmasse, welche sich als sehr zersetzlich erwies. Das analog dem Chlorhydrate dargestellte *Bromhydrat*, C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$.HBr, stellte bräunlichgelbe, glänzende Nädelchen vor. Wird die Base in essigsaurer Lösung mit Acetanhydrid gelinde erwärmt, so entsteht das *Acetylderivat*, $C_{19}H_{17}N_3O$, welches in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 148 bis 149° krystallisirt und in Benzol, Eisessig sowie Alkohol leicht löslich ist. Auch das *Benzoylderivat* läfst sich leicht erhalten. — *p-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoimido-p-toluol*, C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$, wird analog dem o-Diazotoluolderivate dargestellt. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, aus welchen es in lebhaft glänzenden, rothen, flachen, bei 116 bis 117° schmelzenden Prismen erscheint. Die *Salze* werden wie diejenigen des o-Derivates dargestellt und zeigen ebenfalls keine guten Eigenschaften. Das *Chlorhydrat*, C_7H_7N=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$.HCl, bildet kleine, gelbe Nädelchen, das *Sulfat* ein rothbraunes Pulver, das *Bromhydrat* gelbe Nadeln. Das analog dem entsprechenden Derivate der o-Verbindung dargestellte *Acetylderivat*, $C_{19}H_{17}N_3O$, erscheint aus Eisessig in schönen, stark glänzenden, hellrothen, bei 145 bis 146° schmelzenden Nädelchen. — Die von Demselben aus *Diazophenolen* und *β-Naphtylamin* dargestellten Verbindungen sind gröfstentheils bereits früher [1]) besprochen worden. Das Derivat [2]) aus *o-Diazophenol* und *β-Naphtylamin* ist als *o-Oxybenzolhydroazoïmidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-oxybenzol*, $(OH)C_6H_4N$=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$, zu bezeichnen. Diese bei 192 bis 193° schmelzende Substanz ist in Wasser unlöslich. Das *Chlorhydrat*, $(OH)C_6H_4N$=[-NH-, -NH-]=$C_{10}H_6$.HCl, liefs sich

---

1) JB. f. 1885, 1043. — 2) Daselbst 1044.

entgegen der früheren Angabe Desselben [1]) erhalten, ebenso wie das *Sulfat*, und zwar in der oben für die Darstellung der entsprechenden Salze der Diazotoluolderivate beschriebenen Weise. Das salzsaure Salz bildet gelbe bis grünliche, sehr leicht zersetzliche, das Sulfat braungelbe, an der Luft schmutzigbraun werdende Nädelchen. — Das der obigen Verbindung isomere *p-Oxybenzolhydroazoïmidonaphtalin* (*αβ*) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-p-oxybenzol*, $(OH)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$ [2]), liefert ebenfalls *Salze*, welche aber nicht näher untersucht wurden. — Von dem als *o-Anisolhydroazoïmidonaphtalin* (*αβ*) oder *α-β-Naphtylenhydroazoïmido-o-anisol*, $(CH_3O)C_6H_4N{=}[-NH-,-NH-]{=}C_{10}H_6$, zu bezeichnenden Derivate aus *o-Diazoanisol* und *β-Naphtylamin* [2]) wurden *Salze* nicht dargestellt. — Behufs der Spaltung werden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* in Eisessiglösung mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure gekocht, bis die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. — Die Reduction der obigen *Hydroazoïmidoverbindungen* kann durch Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür oder besser in essigsaurer, alkoholischer Lösung durch Kochen mit Zinkstaub bewerkstelligt werden. — Derselbe hat nach einer der von Zincke [3]) angegebenen Methoden die obigen *o-* und *p-Diazotoluolderivate* des *β-Naphtylamins* oxydirt. Zur Darstellung von *o-Toluolazimidonaphtalin* (*αβ*) oder *α-β-Naphtylenazimido-o-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N{=}[-N-,-N-]{=}C_{10}H_6$ (die beiden N durch Bindungsstrich verbunden), wird am besten 1 g *o-Toluolhydroazoïmidonaphtalin* (*αβ*) in 15 g Eisessig gelöst, auf 40 bis 60° erwärmt und der Lösung eine solche von 1 g Chromsäure in wenig Wasser hinzugefügt. Auf Wasserzusatz fällt alsdann die *Azimidoverbindung* als braungelbe Masse aus. Letztere bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle weiße, glänzende, flache, bei 98° schmelzende Nadeln, die von Alkohol, Benzol und Eisessig leicht aufgenommen werden. Reductionsmittel scheinen ohne Einwirkung zu bleiben, ebenso wie schmelzendes Kaliumhydrat. Concentrirte Schwefel-

---

[1]) JB. f. 1885, 1044. — [2]) Daselbst 1045. — [3]) Daselbst 1046, 1048.

säure löst den Körper unverändert auf. — *p-Toluolazimidonaphtalin* ($\alpha\beta$) oder *α-β-Naphtylenazimido-p-toluol*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_6$, läfst sich analog der o-Verbindung gewinnen, und zwar in besserer Ausbeute als diese. Dasselbe löst sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und bildet feine, weifse, bei 147° schmelzende Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Körper unverändert auf. Dieser verhält sich gegen Reductionsmittel wie das isomere o-Derivat. Indessen wird er durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° verändert. Das mit Natronlauge gewaschene *Product* stellte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Eisessig weifse, asbestartige, bei 101 bis 102° schmelzende Nadeln von nicht basischem Charakter vor. — Die *Azimidoverbindungen* aus obigen *Diazotoluolderivaten* des *β-Naphtylamins* liefern, wenn dieselben (1 g) in Eisessig (15 g) gelöst und in der Siedehitze langsam mit einer heifsen Lösung von Chromsäure (1 g) in wenig Wasser und Eisessig versetzt werden, beim Erkalten gelbe Ausscheidungen von Toluolazimidonaphtochinonen. Das *o-Toluolazimidonaphtochinon*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_4O_2$, schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 217°. Derselbe Körper entsteht, aber in geringerer Ausbeute, durch Oxydation der Hydroazoïmidoverbindung in siedender Eisessiglösung mit Chromsäure. Er löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und krystallisirt in schönen, gelben, glänzenden Nadeln. Wässerige Kalilauge nimmt die Substanz nicht auf, wohl aber alkoholische, und zwar unverändert in der Kälte, dagegen unter intensiver Rothfärbung, die beim Stehenlassen in Grün übergeht, beim Erhitzen. *p-Toluolazimidonaphtochinon*, $(CH_3)C_6H_4N=[-N-,-N-]=C_{10}H_4O_2$, erscheint aus Eisessig in glänzenden, gelben, leicht auch in Benzol, schwerer in Alkohol löslichen und bei 214 bis 215° schmelzenden Nadeln. Das Verhalten gegen Alkalien ähnelt demjenigen des isomeren o-Derivates.

Th. Zincke und A. Th. Lawson[1]) machten Mittheilungen

---

[1]) Ber. 1886, 1452.

über *o-Amidoazoverbindungen* und *Hydroazoïmidoverbindungen*. Die betreffenden Untersuchungen wurden veranlafst durch Beobachtungen, welche Dieselben und Sachs[1]) über das Verhalten der aus *β-Naphtylamin* und verschiedenen *Diazosalzen* entstehenden Verbindungen gemacht hatten. Die Auffassung der letzteren als Hydroazoïmidoverbindungen[2]) erklärt jedenfalls am besten deren Verhalten bei der Oxydation[2]). Indessen ist zu bedenken, dafs, falls Amidoazoverbindungen vorliegen sollten, diese der o-Reihe angehören müfsten, und dafs durch die benachbarte Stellung der Amido- zur Azogruppe das eigenthümliche Verhalten der Körper veranlafst sein könnte. Möglich wäre es aber auch, dafs alle seither als o-Amidoazoverbindungen angesehenen Substanzen als Hydroazoïmidoverbindungen aufzufassen seien. Die hier mitzutheilenden Untersuchungen über die o-Amidoazoverbindungen erstreckten sich zunächst auf das *o-Amidoazo-p-toluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[4]})N_{[3]}=N_{[4]}C_6H_4(CH_3)_{[1]}$ [3]). Bei der Darstellung des letzteren aus der Diazoamidoverbindung des p-Toluidins genügt die Anwendung der zwei- bis dreifachen statt der vorgeschriebenen fünf- bis sechfachen Menge p-Toluidin, ohne dafs dadurch die Ausbeute verringert wird. Der Körper ist einerseits nach Nölting und Witt[4]) leicht diazotirbar, wodurch er sich von den entsprechenden Verbindungen des *β*-Naphtylamins unterscheiden würde, und er verhält sich andererseits nach Zincke[5]) bei der Oxydation ganz ähnlich wie jene, indem er anscheinend eine *Azoïmidoverbindung* liefert. Es wurde daher das *Diazoderivat* des o-Amidoazo-p-toluols — *o-Diazoazo-p-toluol*, $C_7H_6(N_2)-N=NC_7H_7$ — näher untersucht, um zu erfahren, ob es in jeder Beziehung den gewöhnlichen Diazoverbindungen gleiche oder ob Abweichungen vorkämen, die für die Auffassung der o-Amidoazoverbindungen als Hydroazoïmidoverbindungen verwerthbar seien. Es ergaben sich thatsächlich bemerkenswerthe Unterschiede gegenüber den gewöhnlichen Diazoverbindungen. — Die Diazotirung des o-Amidoazo-p-toluols gelingt durch Behandeln der wässerigen

---

[1]) JB. f. 1885, 1038 bis 1048. — [2]) Daselbst S. 1046 ff. — [3]) JB. f. 1884, 838. — [4]) JB. f. 1883, 787. — [5]) JB. f. 1885, 1048.

Lösungen der Salze der Base mit salpetriger Säure oder mit Natriumnitrit. Die Abscheidung der reinen *Diazosalze* aus diesen Flüssigkeiten war nicht zu erreichen. Dagegen ergaben sich die Salze sehr leicht, als o-Amidoazo-p-toluol in wenig Alkohol gelöst, überschüssige Säure hinzugefügt und salpetrige Säure eingeleitet wurde; sie schieden sich dann beim Stehen der Flüssigkeit oder nach Zusatz von wenig Aether aus. Sie sind sämmtlich intensiv orangegelb gefärbt und ziemlich beständig. Die *Diazoverbindungen* aus o-Amidoazo-p-toluol verhalten sich gegen Wasser, Alkohol und Jodwasserstoff insofern ähnlich den gewöhnlichen Diazokörpern, als eine Zersetzung unter Stickstoffentwickelung eintritt. Diese verläuft aber nicht glatt und liefert stets nur harzige, ölige Producte. Alkalien erzeugten mit den Diazoverbindungen aus o-Amidoazo-p-toluol unter Entwickelung von Stickstoff einen schwach bräunlichen Niederschlag, aus welchem seither nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte und der beim Trocknen regelmäfsig verharzte. — Um *schwefelsaures o-Diazoazo-p-toluol* zu erhalten, löst man 1 Thl. o-Amidoazo-p-toluol in 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt 2 bis 3 Thle. Schwefelsäure hinzu, kühlt mit Eis ab und leitet salpetrige Säure ein, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Nach Zusatz von Aether, häufig auch ohne diesen, scheidet sich das Salz in rothen, verfilzten Nadeln aus, welche sich in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether lösen. Beim Erhitzen der Krystalle auf etwa 100° tritt Zersetzung ein. Das Salz enthält Wasser und giebt dieses im Vacuum bei 50 bis 60° ab. — Zur Darstellung des *Nitrats* wird o-Amidoazo-p-toluol (1 Thl.) in Alkohol (5 Thln.) gelöst, Salpetersäure (5 Thle.) vom spec. Gewicht 1,2 hinzugefügt und unter guter Abkühlung salpetrige Säure bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit eingeleitet. Man fällt sodann das Diazosalz durch Salpetersäure aus und wäscht die Krystalle mit Aetheralkohol. Das Nitrat ist schwerer löslich als das Sulfat und läfst sich aus einer Lösung des letzteren oder des Chlorids durch Zusatz von Salpetersäure abscheiden. Es bildet feine, rothe Nadeln, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure in compactere Krystalle übergehen und beim Erhitzen verpuffen. — *o-Diazoazo-p-toluol-*

chlorid, $C_7H_6=[-N=NCl, -N=NC_7H_7]$, entsteht leicht durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Thl. o-Amidoazo-p-toluol mit 5 Thln. Alkohol und 3 Thln. concentrirter Salzsäure. Seine Abscheidung gelingt schwieriger als diejenige der anderen Salze. Es bildet rothe körnige Krystalle. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid das *Chloroplatinat* in gelben Nädelchen, welche 22,36 statt der berechneten 22,37 Proc. Platin enthielten. — Werden die genannten Salze des o-Diazoazo-p-toluols in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit überschüssigem Brom versetzt, so scheidet sich das *Perbromid*, $C_7H_6=[-N_2.Br_3, -N=NC_7H_7]$, in langen, tief rothen, goldglänzenden, dichroïtischen Nadeln aus, welche beim Stehen der Flüssigkeit in compactere Krystalle übergehen. Der Körper schmilzt bei 125° und läfst sich bei vorsichtigem Operiren aus warmem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiren. Wird das Perbromid in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so entweicht wenig Stickstoff und es scheidet sich das *Imid*, $C_7H_6=[-N_3, -N=NC_7H_7]$, des o-Diazoazo-p-toluols ab. Der Körper wird behufs der Reinigung in Aether gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und verdunsten lassen. Es scheidet sich alsdann der Körper in dicken, undurchsichtigen, gelbrothen, bei 85° schmelzenden Krystallen ab, die bei etwas höherer Temperatur verpuffen und dabei ein bei 125° schmelzendes, weifses, krystallinisches Sublimat ergeben. Letzteres erwies sich als identisch mit dem aus *o-Amidoazotoluol* durch Oxydation mit Essigsäure und Chromsäure erhaltenen Producte, $C_7H_6N_3C_7H_7$ [1]), welches jetzt als *Toluolazoïmidotoluol* bezeichnet wird. Letzteres entsteht aus dem Imide beim Erhitzen nach der Gleichung $C_7H_6=[-N_3, -N_2C_7H_7] = C_7H_6N_3C_7H_7 + N_2$. Der nämlichen Spaltung unterliegt das Imid in Lösungen, wenn diese hoch genug erhitzt werden. Beim Kochen der Lösungen in Benzol oder Alkohol tritt fast keine Zersetzung ein; dagegen erfolgt beim Kochen derselben in Essigsäure sofort eine Entwickelung von Stickstoff und die Zersetzung geht vollständig vor sich. Beim

---

1) JB. f. 1885, 1048.

Erkalten krystallisirt der Azoïmidokörper aus. Auch beim Zusammenbringen des Imides mit concentrirter Schwefelsäure tritt die Zersetzung ein, und zwar unter Verpuffung. Langsam, aber gleichfalls vollständig, erfolgt die Reaction schon beim Aufbewahren des trockenen Imids. Durch Einwirkung primärer Amine liefsen sich seither aus dem Perbromide des o-Diazoazo-p-toluols keine fafsbaren Verbindungen erzeugen. Nur Aethylamin erzeugte neben der Azoïmidoverbindung einen rothen, nicht krystallisirbaren Körper. — Die Diazosalze des o-Amidoazotoluols (auch das Perbromid) lassen sich sehr leicht durch wässerige, schweflige Säure, schwefligsaure Alkalien oder Zinnchlorür, am besten durch das letztere reduciren. Dabei entstehen keine *Hydrazine*, sondern es wird nur das Halogenatom oder der Säurerest des Diazosalzes durch ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die entstehende Verbindung theilt mit den Hydrazinen das Reductionsvermögen, ohne aber basische Eigenschaften zu besitzen. Um das Reductionsproduct zu erhalten, giefst man die alkoholische Lösung des Diazosalzes, wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure sich ergiebt, in überschüssige, mit Alkohol versetzte Zinnchlorürlösung und erwärmt bis zur Entfärbung. Sodann wird etwas Wasser hinzugefügt und das auskrystallisirende Product aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die sich so ergebende *Verbindung*, $C_{14}H_{14}N_4$, bildet lange, farblose oder schwach gelbliche, stark glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Chloroform, etwas leichter in Benzol und Eisessig, leicht in heifsem Alkohol. Der Körper krystallisirt aus heifser, concentrirter Salzsäure unverändert wieder aus. Mit Acetylchlorid resultirt das *Acetylderivat*, $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)N_4$, welches aus Alkohol in weifsen, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 132 bis 134° schmilzt. Benzaldehyd, Amylnitrit, Chlorkohlensäureäther und Jodmethyl reagiren entweder nicht oder nur unter Verharzung auf jenes Reductionsproduct. Mit Brom geht letzteres in alkoholischer oder essigsaurer Lösung glatt in das obige Perbromid des o-Diazoazotoluols über. Selbst bei anhaltendem Kochen mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung bleibt obiges Reductionsproduct unverändert. Ebensowenig wirkt sie-

dende Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,7 ein. Oxydationsmittel reagiren heftig auf die Substanz, ohne aber leicht glatte Umsetzungen hervorzurufen. Meistens resultiren unter Stickstoffentwickelung harzige Substanzen. Nur Silberoxyd ergab gute Resultate. Man löst jenes Reductionsproduct in Alkohol, erhitzt und setzt nach und nach so lange Silberoxyd hinzu, als noch Stickstoff entweicht. Aus der intensiv gelbroth gewordenen Flüssigkeit fällt Wasser ein gelbes Harz aus. Durch Lösen des letzteren in Alkohol, fractionirte Ausfällung mit Wasser, Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol u. s. w. ergab sich die Substanz in bräunlichrothen, leichten, bei 56 bis 58° schmelzenden, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslichen Blättchen. Ihre Eigenschaften und Zusammensetzung deuten auf ein *m-p-Azotoluol*, $C_7H_7-N=N-C_7H_7$, hin. Letzteres entsteht wahrscheinlich in der Weise, dafs zunächst sich eine Diazoverbindung bildet, welche durch den Alkohol unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Aldehyd in Azotoluol übergeführt wird. — Werden die Salze des o-Diazoazo-p-toluols in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub versetzt, so findet auch ohne Säurezusatz eine sehr energische Einwirkung statt, indem Stickstoff und Aldehyd auftreten. Wasser fällt alsdann das obige m-p-Azotoluol aus. Zinnchlorür entfärbte sehr rasch die gelbrothe Lösung des letzteren und nach längerem Kochen trat auf Zusatz von Alkali Geruch nach Toluidin auf. — Wird von dem eigenthümlichen Verhalten der *o-Diazoazo-p-toluolsalze* bei der Reduction abgesehen, so könnte man diese Diazoverbindungen als nach der gewöhnlichen Weise zusammengesetzt ansehen. Es würde dann das Chlorid die Formel $C_7H_6=[-N=NCl, -N=NC_7H_7]$, das Perbromid die Formel $C_7H_6=[-N(Br)-N(Br)Br, -N=NC_7H_7]$ und das Imid diejenige $C_7H_6=[-\underline{N-N=N}, -N=NC_7H_7]$ haben. Der Uebergang des letzteren in das Toluolazoïmidotoluol, $C_7H_6=[-\underline{N-, -N-}]=NC_7H_7$, wäre gleichfalls erklärbar. Ein befriedigender Ausdruck für das obige, bei 168° schmelzende Reductionsproduct $C_{14}H_{14}N_4$ der Diazosalze läfst sich jedoch aus jenen Formeln nicht ableiten. Für den Körper $C_{14}H_{14}N_4$ halten Die-

selben die Constitutionsformel $C_7H_6=[-N-NH-N(C_7H_7)-N-]$ für die wahrscheinliche. Vielleicht haben die beschriebenen Diazoverbindungen eine analoge Constitution. Dann wäre das Imid nach der Formel $C_7H_6=[-N-N-N=N(C_7H_7)-N-]$ zusammengesetzt. Die Auffassung des o-Amidoazo-p-toluols als eine Hydroazoïmidoverbindung, $C_7H_6=[-NH,-N-NHC_7H_7]$, welche durch das Verhalten des Körpers bei der Oxydation unterstützt wird, führt direct zu jener Anschauung der vorliegenden Diazoverbindungen. — Unter Umständen müfsten auch die *β-Naphtylaminderivate* [1]) von *Diazosalzen* als o-Amidoazoverbindungen angesehen werden [2]). Die β-Naphtylaminderivate würden sich aber von dem o-Amidoazotoluol dadurch unterscheiden, dafs jene vorzugsweise als *Hydroazoïmidoverbindungen* reagiren, das letztere hingegen mehr als eine o-Amidoazoverbindung. Wegen des leichten Zerfalls jener β-Naphtylaminderivate könnten dieselben auch *Diazoamidoverbindungen* sein. — Nach Zincke [3]) bilden die *β-Naphtylaminderivate* von *Diazosalzen*, entgegen den Angaben Lawson's [4]), gut charakterisirte *Salze*, aber schwieriger als das o-Amidoazotoluol.

Th. Zincke und F. Rathgen [5]) berichteten über *Benzol-* und *Toluolazonaphtole* und die *isomeren Hydrazinverbindungen.* — Das bei der Reduction des *β-Naphtochinonphenylhydrazids* [6]) mit Zinnchlorür entstehende Amidonaphtol [6]) ist *β-Monoamido-α-naphtol.* Bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Kaliumdichromat oder Chromsäure liefert dies, entgegen der früheren Angabe [6]), nicht β-Naphtochinon, sondern *β-Dinaphtochinon* (*β-Dinaphtyldichinon*). — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Benzolazo-β-naphtol* [7]), $C_{10}H_6(N_2HC_6H_5)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, und das diesem isomere β-Naphtochinonphenylhydrazid [6]), $C_{10}H_6(N_2HC_6H_5)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$, entstehen *Dinitro-β-naphtol*, $C_{10}H_5(NO_2)_{[\alpha]}(NO_2)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}$ (Schmelzpunkt 194°), resp. *Dinitro-α-naphtol*, $C_{10}H_5(NO_2)_{[\alpha]}(NO_2)_{[\beta]}(OH)_{[\alpha]}$ (Schmelzpunkt 138°). Am besten geht die Reaction vor sich, wenn man die heifsen

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1038, 1048. — [2]) Daselbst 1046. — [3]) Ber. 1886, 1461 [1]. — [4]) JB. f. 1885, 1038 ff. — [5]) Ber. 1886, 2482. — [6]) JB. f. 1884, 872 (*β-Naphtochinonhydrazid*). — [7]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 873.

Lösungen der Verbindungen in Essigsäure vorsichtig mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 versetzt und sofort in Wasser gießt. Die entstehenden Dinitronaphtole lassen sich mit Hülfe der Baryumsalze reinigen. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam liefern das Benzolazo-*β*-naphtol und das *β*-Naphtochinonphenylhydrazid in Alkalien lösliche Verbindungen. Alkali und Zinkstaub, sowie Schwefelammonium wirken ebenso. Die resultirenden farblosen Lösungen werden an der Luft dunkel und geben dann mit Säuren einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, der keine Azoverbindung ist. Auch die alkalische Lösung enthält keine Hydroazoverbindung. Bei jener Reduction entstehen vielmehr Amidonaphtol und Anilin. Ersteres wird in alkalischer Flüssigkeit sehr rasch zu einem in Alkali löslichen rothen Körper oxydirt, dessen Natur noch unbekannt ist. — Als Dieselben gemäfs den Angaben Denaro's[1]) 1 Thl. salpetersaures Anilin und 1 Thl. *β*-Naphtol in alkoholischer Lösung (10 Thln.) mit 1,5 Thln. Kaliumnitrit versetzten und die nach etwa 12 Stunden gesammelten rothen, bei 134° schmelzenden Nadeln reducirten, entstand nur *eine* Verbindung: *α-Amido-β-naphtol* und aus diesem durch Oxydation *β*-Naphtochinon. Die Mutterlaugen von jenen rothen Nadeln ergaben auf Wasserzusatz ebenfalls nur das bei 134° schmelzende Product (*α-Benzolazo-β-naphtol*[2])). Die Angaben Denaro's sind hiernach zu berichtigen. — Dieselben haben auch die den Benzolazonaphtolen und Naphtochinonphenylhydraziden entsprechenden p- und o-Toluolderivate dargestellt. Während *p*- und *o-Toluolazo-α-naphtol* mit den *p*- und *o-Tolylhydraziden* des *α-Naphtochinons* identisch sind, sind dagegen *p*- und *o-Toluolazo-β-naphtol* mit den *p*- und *o-Toluolhydraziden* des *β-Naphtochinons* isomer. Das Verhalten dieser Toluolderivate gleicht im Allgemeinen demjenigen der Benzolderivate; indessen lassen sich die in Alkali löslichen *α*-Derivate der ersteren sehr leicht durch Behandeln mit Baryumhydrat völlig in Alkalien unlöslich machen, was bei den entsprechenden Benzolabkömmlingen nicht gelang. — *p-Toluolazo-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$,

---

[1]) JB. f. 1885, 1070. — [2]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 873.

wird in rohem Zustande analog dem entsprechenden Benzolderivate[1]) erhalten. Jedoch kann man das Rohproduct nicht wie bei jenem durch Lösen in Barytwasser reinigen, weil es hierdurch in der Wärme rasch unlöslich gemacht wird. Man löst daher das Rohproduct in kalter verdünnter Natronlauge, fällt durch Säure und krystallisirt um, oder man löst in heifsem, etwas Alkali enthaltendem Alkohol, kocht mit Thierkohle und versetzt in der Hitze mit Essigsäure, wonach beim Erkalten der Körper sich ausscheidet. Das schliefslich noch aus heifsem Nitrobenzol oder Anilin umkrystallisirte p-Toluolazo-α-naphtol bildet dunkelrothe, schön metallglänzende, bei 208° unter Zersetzung schmelzende Blättchen. Es löst sich leicht in Aceton, heifsem Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol. Das durch Behandeln mit Baryumhydrat entstehende unlösliche Product wird durch alkoholische Kalilösung theilweise wieder in die lösliche Verbindung zurückverwandelt. Aehnlich wie Baryumhydrat wirkt das Sonnenlicht auf p-Toluolazo-α-naphtol in Toluol- oder Alkohollösungen. — *Benzolazo-α-naphtol*[2]) wird durch Baryumhydrat erst bei längerer Einwirkung unlöslich gemacht. — Eine Lösung von *p-Toluolazo-α-naphtol* in Essigsäure oder Aceton ergab mit Brom kein Bromsubstitutionsderivat. Salpetersäure erzeugte Dinitro-α-naphtol vom Schmelzpunkt 139°. Das p-Toluolazo-α-naphtol bildet mit Mineralsäuren *Salze*, welche sich in bläulichgrünen, schön metallglänzenden Blättchen oder als Pulver abscheiden, wenn man die heifse essigsaure Lösung des Azokörpers mit den betreffenden Mineralsäuren versetzt. Wasser zersetzt diese Salze nur langsam, Alkohol oder Essigsäure dagegen rasch. Das *Chlorhydrat*, $C_{17}H_{14}N_2O.HCl$, verliert beim Aufbewahren einen Theil der Säure, ohne sein Aussehen zu verändern. Ebenso verhält sich das *Bromhydrat*, $C_{17}H_{14}N_2O.HBr$. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind leicht in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* stellt schöne, gelbrothe Nadeln vor. Es ist nicht rein zu erhalten. Die Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl und Bromäthyl leicht die Ester. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_5)$,

---

[1]) JB. f. 1884, 871. — [2]) JB. f. 1883, 794; f. 1884, 872.

erscheint aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in grofsen, tiefrothen Krystallen, aus Alkohol in rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis 127°. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$, ähnelt sehr dem vorigen Körper und schmilzt bei 103 bis 104°. In Eisessig oder Alkohol gelöst, geben beide Aether mit Salzsäure sehr unbeständige Verbindungen, welche in cantharidengrünen Nadeln ausfallen und an der Luft rasch roth werden. Das leicht lösliche *Acetylderivat*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_3O)$, erscheint aus Benzin in feinen, gelblichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadeln. — *o-Toluolazo-α-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)_{[\alpha]}(N_2C_7H_7)_{[\alpha]}$, stellt man am besten durch Lösen von reinem schwefelsaurem o-Diazotoluol (21 g) in Wasser (30 g) und Eingiefsen in eine Lösung von α-Naphtol (14 g) in Alkohol (50 g) dar. Es scheidet sich dann beim Stehen das Azoderivat krystallinisch ab. Dasselbe wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Säure gefällt und aus Benzol und 66 procentigem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet rothe, glänzende, bei 144 bis 146° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin lösen. Die dunkelrothen Lösungen werden durch starke Säuren unter Bildung von *Salzen* blau gefärbt. Salpetersäure erzeugt Dinitro-α-naphtol. Salzsäure, Schwefelsäure und Bromwasserstoff bilden dunkelblaue, metallglänzende Salze, die zersetzlicher zu sein scheinen als bei der p-Verbindung. Der *Aethyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(C_2H_5)$, erscheint in rothen, blätterigen Krystallen oder dicken dunkleren Nadeln vom Schmelzpunkt 94°. Er löst sich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol und Methylalkohol. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{13}N_2O(CH_3)$, bildet feine, rothbraune, schön goldglänzende, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche und bei 93° schmelzende Nadeln. Diese Aether geben mit Salzsäure sehr unbeständige *Salze*. — Das mit dem obigen p-Toluolazo-α-naphtol identische *p-Tolylhydrazid* des *α-Naphtochinons* (*α-Naphtochinon-p-tolylhydrazid*) bereitet man durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von α-Naphtochinon in viel Eisessig mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem p-Tolylhydrazin in wässeriger Lösung und Ausfällen der Verbindung mit Wasser nach 24 stündiger Einwirkung. — Bei der Darstellung

des *o-Tolylhydrazides* des *α-Naphtochinons* (*α-Naphtochinon-o-tolylhydrazid*) wird im Uebrigen wie oben verfahren, aber auf 1 Thl. des Chinons sofort etwa 1,5 Thle. und nach einigen Stunden noch etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. concentrirte Salzsäure hinzugefügt. Das hierdurch abgeschiedene salzsaure Salz löst man in Aether, fällt es durch Salzsäuregas wieder aus, zerlegt dasselbe und krystallisirt das freie Hydrazid um. — Das analog dem Benzolazo-β-naphtol bereitete und aus Eisessig sowie Benzol umkrystallisirte *p-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, bildet granatrothe, dicke Nadeln oder Tafeln mit schönem, grünem Metallglanze. Es schmilzt bei 134 bis 135°, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, nicht in kalter und sehr schwer in heifser, verdünnter Natronlauge. Die *Salze* mit Säuren sind sehr unbeständig. Das *Chlorhydrat* scheidet sich aus der heifsen essigsauren Lösung des Azokörpers auf Zusatz von viel Salzsäure in grünglänzenden Nadeln ab, die schon an der Luft sofort die Säure verlieren. In essigsaurer Lösung ergiebt der Azokörper mit Brom ein *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, welches sehr schwer in Alkohol und Eisessig, dagegen leicht in etwas Natriumhydrat enthaltendem Alkohol löslich ist und feine, rothe, bei etwa 190° schmelzende Nadeln bildet. Salpetersäure führt in essigsaurer Lösung das p-Toluolazo-β-naphtol in Dinitro-β-naphtol (Schmelzpunkt 194°) über. — *o-Toluolazo-β-naphtol*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\alpha]}O_{[\beta]}$, ähnelt sehr der p-Verbindung und wird wie diese bereitet. Es erscheint aus Eisessig oder Benzol in feinen, goldglänzenden, rothen Nadeln oder Blättern vom Schmelzpunkt 131°, welche sich gegen Alkalien und Säuren wie die p-Verbindung verhalten. Mit Salpetersäure giebt der Körper Dinitro-β-naphtol, mit Brom ein *Monobromid*, $C_{17}H_{13}BrN_2O$, welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich ist und in rothen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Bromderivat gab mit Salpetersäure in geringen Mengen ein bei 175 bis 177° schmelzendes, bromhaltiges Product. — *β-Naphtochinon-p-* und *-o-tolylhydrazid*, $C_{10}H_6(N_2HC_7H_7)_{[\beta]}O_{[\alpha]}$, wurden wie das β-Naphtochinonphenylhydrazid[1]) dargestellt, nämlich durch Einwirkung

[1]) JB. f. 1884, 872.

einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem p- resp. o-Tolylhydrazin auf in Essigsäure gelöstes β-Naphtochinon und späteren Wasserzusatz. Die beiden Körper gleichen der entsprechenden Benzolverbindung. Sie unterscheiden sich von den sehr ähnlichen, isomeren Toluolazo-β-naphtolen dadurch wesentlich, dafs sie leichter als diese in verdünnter Natronlauge löslich sind und mit Säuren schwerer Salze bilden. Indessen werden die essigsauren Lösungen auf Zusatz von viel Salzsäure blauviolett und scheiden blauviolette, an der Luft sehr rasch roth werdende Nadeln ab. Bei der Reduction geben jene Hydrazide β-Amido-α-naphtol, mit Brom in essigsaurer Lösung *Dibromide* und mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,4 und Essigsäure bei vorsichtiger Behandlung Dinitro-α-naphtol (Schmelzpunkt 136⁰). Das *β-Naphtochinon-p-tolylhydrazid* krystallisirt aus Benzol und Alkohol in feinen, glänzenden, hochrothen, bei 145⁰ schmelzenden Nadeln, die leicht von Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer von Benzin aufgenommen werden. Das *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, stellt intensiv rothe, bei 236⁰ schmelzende, schwer lösliche Nadeln vor. *β-Naphtochinon-o-tolylhydrazid* bildet rothe, goldglänzende, bei 156⁰ schmelzende und in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blättchen. Das *Dibromid*, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, gleicht dem vorigen. Es schmilzt bei 254⁰. — Alle β-Naphtochinonhydrazide ergaben sich in unbefriedigender Ausbeute, weil stets nebenher *β-Dinaphtyldihydrochinon* gebildet wurde, und zwar in bemerkenswerther Menge. — In entsprechender Weise scheint bei der Darstellung der α-Naphtochinonhydrazide *α-Dinaphtyldihydrochinon* aufzutreten. — Derjenige Theil dieser Abhandlung, welcher über *p-* und *o-Toluolazo-α-* und *-β-naphtol* und die *isomeren Hydrazinverbindungen* handelt, hat als Material für die Dissertation F. Rathgen's[1]) gedient, welche genauere Angaben über die befolgten Darstellungsmethoden und über die Eigenschaften der in der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper enthält. Nachzutragen ist im Wesentlichen Folgendes: Zur Darstellung des *p-Toluolazo-α-naphtols* wurde einerseits p-Toluidin

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

(80 g) in wenig Alkohol gelöst, ein geringer Ueberschufs an Salzsäure hinzugefügt, andererseits α-Naphtol (108 g) in Natronlauge gelöst und durch Neutralisiren mit einer Säure wieder ausgefällt, das Gemisch der beiden Flüssigkeiten mit Wasser (etwa 12 Liter) verdünnt und die eben sauer reagirende, durch hineingeworfene Eisstücke abgekühlte Mischung allmählich mit einer schwach angesäuerten Lösung von Natriumnitrit (58 g) diazotirt. Ist die zu diazotirende Flüssigkeit neutral oder zu stark sauer, so tritt im ersteren Falle keine Reaction ein und im letzteren ergiebt sich eine viel geringere Ausbeute, indem gröfstentheils in Natronlauge unlösliches Product entsteht. Das Rohproduct der glatt verlaufenen Reaction wird dem in der obigen Abhandlung beschriebenen Reinigungsverfahren unterworfen. Das reine p-Toluolazo-α-naphtol löst sich in der Wärme fast vollständig in Barytwasser, leicht in Aceton, Nitrobenzol und Anilin, schwerer in Eisessig, Alkohol, Toluol und Aether, fast nicht in Benzol. Die intensiv gelbrothen Lösungen werden auf Zusatz von starken Mineralsäuren blauroth bis dunkelviolett. Das *Sulfat* ergab sich durch Versetzen der Acetonlösung mit Schwefelsäure als krystallinischer dunkelvioletter Niederschlag. Zur Darstellung des *Aethyläthers* löst man 5 g p-Toluolazo-α-naphtol in 10 g absolutem Alkohol und 10 g 5 Procent Natrium enthaltendem Natriumäthylat, setzt 10 g Bromäthyl hinzu und erhitzt im geschlossenen Rohre mehrere Stunden im Wasserbade. Der Aether erscheint aus Alkohol in rothen, kammförmig angeordneten, dichroïtischen Nadeln (Schmelzpunkt 126 bis 127°), welche sich leicht in Benzol, Nitrobenzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol lösen. Der *Methyläther* wurde analog der vorigen Verbindung, aber in der Kälte dargestellt. Er erscheint aus Benzol unter Zusatz von absolutem Alkohol in grofsen, rothen Nadeln (Schmelzpunkt 103 bis 104°), die sich leicht in Eisessig, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol lösen. Zur Darstellung des *Acetylderivates* (Schmelzpunkt 101 bis 102°) erhitzt man p-Toluolazo-α-naphtol acht Stunden mit Acetanhydrid und Acetylchlorid im Wasserbade in geschlossenem Rohre, fällt mit Wasser, krystallisirt aus Alkohol und aus Essigsäure um und trennt die Acetylverbindung von

noch beigemengtem p-Toluolazo-*α*-naphtol durch Benzin, welches nur die erstere und zwar leicht aufnimmt. — Das *o-Toluolazo-α-naphtol* löst sich ferner leicht in Methylalkohol, Aether und Aceton. Auch Natronlauge oder Barytwasser nehmen es auf. — Die sehr schwierige Darstellung des *α-Naphtochinon-o-tolylhydrazides* gelang in befriedigender Weise nach folgender Vorschrift. 5 g *α*-Naphtochinon wurden in Eisessig gelöst, in der Kälte eine wässerige Lösung von 5 g salzsaurem o-Tolylhydrazin und ferner 5 ccm Salzsäure und nach einigen Stunden eine weitere, reichliche Menge concentrirte Salzsäure hinzugefügt, so daſs sich innerhalb eines halben Tages ein beträchtlicher Theil des Hydrazides als Chlorhydrat abschied. Das abfiltrirte Salz verlor an der Luft fast den ganzen Salzsäuregehalt. Der Rückstand wurde in Aether gelöst, trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das ausfallende Salz wieder an der Luft liegen lassen. Das *Chlorhydrat* war ein dunkelblauer feiner Niederschlag.

C. Bindewald's[1]) Untersuchungen über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *α*- und *β-Naphtochinon* und über *Benzolazo-α*- und *-β-naphtol* sind schon früher[2]) besprochen worden. Die früher als *α*- und *β-Naphtochinonhydrazid* bezeichneten Körper werden jetzt *α*- und *β-Naphtochinonphenylhydrazid* genannt. — Zur Darstellung des *Benzolazo-α-naphtols*[3]) wurde *α*-Naphtol (25 g) in Aetznatron (7 g) und Wasser (2 Litern) gelöst, die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt, ohne zu filtriren, eine ziemlich concentrirte Lösung von salzsaurem Anilin (22,4 g) und unter Kühlen eine 20 procentige Lösung von Natriumnitrit (12,5 g) hinzugefügt. Das rohe Benzolazo-*α*-naphtol suspendirte Er in Wasser und brachte es nach Zusatz von Barytwasser durch Erwärmen in Lösung, wobei eine groſse Menge harziger Körper zurückblieb. Das aus dem Filtrate durch Essigsäure gefällte, sodann in Alkohol und wenig Aetzkali gelöste, durch schwaches Ansäuern mit Eisessig niedergeschlagene und schlieſslich aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirte Product zeigte die von

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886. — [2]) JB. f. 1884, 871 (Zincke und Bindewald). — [3]) JB. f. 1883, 793; f. 1884, 871.

Zincke und Bindewald[1]) angegebenen Eigenschaften. Es erscheint aus Alkohol in kleinen, tiefdunkelrothen Nadeln mit blauem, metallischem Reflex, aus Benzol in metallglänzenden, flachen Nadeln oder Blättern, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Es schmilzt, wie das mit ihm identische α-Naphtochinonphenylhydrazid[1]), bei 206° unter Zersetzung. — *β-Naphtochinonphenylhydrazid*[2]) erscheint aus heifsem Alkohol in langen, dunkelrothen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. Ein *Acetylderivat* konnte im Gegensatz zu früheren Angaben Zincke's[3]) nicht erhalten werden. Anilin löste das Hydrazid in der Wärme auf, wirkte aber selbst in Gegenwart von Essigsäure nicht auf dasselbe ein. Auch Benzaldehyd und Benzoësäureanhydrid reagirten nicht mit dem Hydrazide.

C. Ris[4]) hat aus *Brenzkatechin* und *o-Phenylendiamin* das *Phenazin* (*Azophenylen*[5]), $C_{12}H_8N_2$, dargestellt. — Um *o-Phenylendiamin* in gröfseren Mengen zu erhalten, wird o-Nitroanilin[6]) mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt u. s. w. Die Ausbeute beträgt 70 Proc. der theoretischen an constant bei 250 bis 251° siedender Base. — Zur Gewinnung des Phenazins erhitzt man gleiche Theile o-Phenylendiamin und Brenzkatechin 30 Stunden lang auf 200 bis 210°, kocht die blätterige Reactionsmasse mit Wasser aus und unterwirft sie dann der Sublimation. Das so bereitete Phenazin bildet lange, hellgelbe, glänzende, spiefsförmige Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol bei 171° schmelzen. Die Eigenschaften des Phenazins und *Hydrophenazins* entsprechen völlig denjenigen des Azophenylens, $C_6H_4{=}[-N-,-N-]C_6H_4$ (die beiden N durch einen Strich verbunden), und des *Hydroazophenylens* von Claus[5]). Ris hält dafür, dafs bei der Reaction zwischen o-Phenylendiamin und Brenzkatechin zuerst das Hydrophenazin (Hydroazophenylen) entstehe, aus welchem das Phenazin durch Abspaltung von Wasserstoff leicht hervorgeht. — Aus der Mischung der heifsen Benzollösungen gleichmolekularer Mengen Pikrinsäure

---

[1]) JB. f. 1884, 871. — [2]) JB. f. 1883, 1002; f. 1884, 872. — [3]) JB. f. 1883, 1002. — [4]) Ber. 1886, 2206. — [5]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f. — [6]) Dieser JB. S. 798.

und Phenazin krystallisirt beim Erkalten das *Pikrat*, $C_{12}H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, in langen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die bei etwa 160° zusammensintern und zwischen 180 und 190° schmelzen. Das Pikrat löst sich schwer in kaltem Benzol, leichter in kaltem Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und fast nicht in Petroleumäther. — Das *Phenazin* entsteht auch direct beim Erhitzen von *o-Monoamidophenol*. — Das aus der salzsauren Lösung des Phenazins durch Platinchlorid abgeschiedene *Chloroplatinat* erwies sich identisch mit dem *Platindoppelsalze*, $(C_{12}H_8N_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, des *Azophenylens* von Claus (a. a. O.).

A. Bernthsen[1]) constatirte eine pyrogene Bildung des *Phenazins* (*Azophenylens*), $C_6H_4=[-N-,-N-]=C_6H_4$[2]). Dasselbe findet sich, im Gegensatz zu Seinen früheren[3]) Angaben, unter den Zersetzungsproducten des Anilindampfes beim Hindurchleiten durch glühende Röhren neben dem Isobenzidin[3]) vor. Zur Isolirung des Phenazins wird das zähe, schwarze, basische Reactionsproduct wiederholt mit mäfsig verdünnter, heifser Salzsäure ausgezogen, die braune Lösung mit Ammoniak gefällt, mit Aether extrahirt und der erhaltene Auszug wiederholt mit schwacher Salzsäure durchgeschüttelt, um die stärker basischen Substanzen zu entfernen. Die nunmehr gebliebene ätherische Lösung ergab durch Verjagen des Aethers, Ausziehen mit heifser, verdünnter Salzsäure, Filtriren in der Kälte, Fällen mit Ammoniak und Sublimation des Niederschlages das Phenazin in geringer Menge, aber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Derselbe und H. Schweitzer[4]) besprachen das *Phenazin* (*Azophenylen*[5]) als Muttersubstanz von *Farbstoffen* der *Toluylenrothgruppe*. — Sie erhielten aus dem *Toluylenroth*, $C_{15}H_{16}N_4 . HCl$ (*Neutralroth*), von Witt[6]) in nachfolgender Weise das *Methyl-*

---

[1]) Ber. 1886, 3256. — [2]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; dieser JB. S. 1066. — [3]) Derselbe, dieser JB. S. 875. — [4]) Ber. 1886, 2604; Ann. Chem. 236, 332. — [5]) Dieser JB. S. 1066. — [6]) JB. f. 1879, 1174 f.

phenazin, $C_6H_4=[-N-,-N-]C_6H_3(CH_3)$ [1]. Es ergab sich, daſs aus dem Toluylenroth, welches durch Reaction von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf m-Toluylendiamin und Oxydation des so gebildeten Toluylenblau's, $C_{15}H_{18}N_4.HCl$ [2]), entsteht, eine Amidogruppe mit Hülfe von salpetriger Säure eliminirt werden kann, wodurch eine dem Eurhodin [3]) sehr ähnelnde Verbindung, $C_{15}H_{15}N_3$, resultirt. Diese bildet schöne, granatrothe, grün glänzende Nadeln oder flache Prismen und hat schwach basischen Charakter. Sie löst sich in verdünnten Säuren mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe, die beim Verdünnen durch Grün in Blau und Violett übergeht. Die alkoholische Lösung ist roth, die ätherische gelbroth mit schön goldgelber Fluorescenz. Der Körper ist unzersetzt sublimirbar. Es liegt *Dimethylamidomethylphenazin*, $N(CH_3)_2C_6H_3=[-N-,-N-]C_6H_3(CH_3)$, vor. — Führt man die gemeinschaftliche Oxydation von *p-Phenylendiamin* (1 Mol.) und *m-Toluylendiamin* (1 Mol.) aus, so entsteht zunächst ein *einfachstes Toluylenblau*, $H_2N-C_6H_4-N-NH-C_6H_2(CH_3)NH_2$, und aus diesem durch Oxydation ein einfachstes *Toluylenroth*, $C_{13}H_{14}N_4.HCl$, welches zwei Amidogruppen enthält. Werden diese mit Hülfe von Natriumnitrit u. s. w. entfernt, so resultirt das *Methylphenazin*. — Danach ist das letztere die Muttersubstanz der *Farbstoffe* der *Toluylenrothgruppe*. Nach Bernthsen geht die Bildung des Toluylenroths (*Dimethyldiamidomethylphenazins*) nach den folgenden beiden Gleichungen vor sich: $(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_4NH_{2[1]}+C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2-4H=(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_4-[-_{[1]}N_{[6]}-,NH_{[4]}-]=C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}$ (Toluylenblau [4]) und $(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_3(H)-[-_{[1]}N_{[6]}-,N(H)_{[4]}-]=C_6H_2(CH_3)_{[1]}NH_{2[2]}-2H=(CH_3)_2N_{[4]}C_6H_3=[-_{[1]}N_{[6]}-,-_{[2]}N_{[4]}-]=C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}$ (Toluylenroth). Das *Leukotoluylenroth* hat die Formel $(CH_3)_2NC_6H_3=[-NH-,-NH-]=C_6H_2(CH_3)NH_2$. Die Constitution ist analog

[1]) Dieser JB. S. 1072 f. (Merz, Methylphenazin). — [2]) JB. f. 1879, 1174 f. — [3]) JB. f. 1885, 2229 (Witt). — [4]) Witt, JB. f. 1879, 1174; vgl. auch Nietzky, JB. f. 1883, 1814.

derjenigen des *Leukomethylenblau's*, *Leukothionins* (Leukobase des Lauth'schen Violetts) u. s. w. Die Rolle des Schwefels in der Methylenblaugruppe kommt in den Leukoverbindungen der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe einer Imidogruppe zu. — Auch die zum Toluylenroth in nächster Beziehung stehenden *Safranine* hält Bernthsen für *Phenazinderivate*. — Zur Ausführung der Diazotirung u. s. w. des Witt'schen[1]) Toluylenrothes wird letzteres (50 g) unter Erhitzen in 15 bis 20 Thln. Alkohol mit Zusatz von so viel concentrirter Schwefelsäure gelöst, dafs die Flüssigkeit anfängt, violett zu werden, in die erkaltete und noch mit Eis abgekühlte Lösung eine concentrirte Auflösung von Natriumnitrit (30 g) eingetragen und die nunmehr blaue Flüssigkeit nach einigem Stehen langsam auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Stickstoff entweicht und die Flüssigkeit schön violett wird. Nach Beendigung der Reaction verjagt man die Hauptmenge des Alkohols durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Alkali. Das in kleinen, dunkelrothen, broncegrün glänzenden Blättern oder Nadeln niederfallende *Dimethylamidomethylphenazin*, $C_{15}H_{15}N_3 = N(CH_3)_2-C_6H_3=[-N-,-N-]=C_6H_3(CH_3)$ (siehe oben), wird öfters aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es löst sich sehr schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, viel schwerer in Aether. Der Körper schmilzt bei 170 bis 171° und sublimirt später grofsentheils unzersetzt in schönen, rothen, grün glänzenden Nädelchen. Bei längerer Einwirkung reduciren Zinnchlorür und Salzsäure das Dimethylamidomethylphenazin, wobei farbloses *Dimethylamidomethylhydrophenazin* entsteht. Letzteres läfst sich leicht wieder zurückoxydiren und löst sich in Aether oder verdünnten Säuren. Als Farbstoff hat das Dimethylamidomethylphenazin wegen seines zu schwach basischen Charakters keine Bedeutung. Es färbt die Faser je nach den Umständen violett bis lachsroth. — Zur Darstellung des *einfachsten Toluylenblau's* (siehe oben) oder *Amidomethylindoamins*, $N=[-C_6H_4NH_2,-C_6H_2(CH_3,NH,NH_2)]$, löst man

---

[1]) JB. f. 1879, 1174.

54,3 g *salzsaures p-Phenylendiamin* und 58,2 g *salzsaures m-Toluylendiamin* in 18 Litern Wasser, setzt 600 g essigsaures Natrium und allmählich unter Kühlen 750 g officinelle Eisenchloridlösung hinzu. Das *salzsaure Amidomethylindoamin* scheidet sich rasch und in guter Ausbeute in schwarzen Blättchen aus, die grünen Oberflächenglanz zeigen. Ein Rest des *Farbstoffes* wird durch Kochsalz ausgefällt. Der Körper löst sich leicht in Wasser mit blauvioletter Farbe, welche nicht durch Essigsäure, aber durch Mineralsäuren in Braunroth übergeführt wird. Natronlauge fällt die *Farbbase* als dunkle, amorphe Masse. Beim Kochen der wässerigen Lösung geht die blauviolette Farbe in Roth über, indem die *Leukoverbindung* des Blau's entsteht. — Zur Darstellung des *einfachsten Toluylenroths* wird das Chlorhydrat des *einfachsten Toluylenblau's* in 15 Litern Wasser gelöst, etwas Salzsäure hinzugesetzt und unter Hindurchleiten von Luft (einen Tag lang) gekocht, bis eine Probe auf Filtrirpapier einen rein rothen Fleck giebt, dessen farbloser Rand durch essigsaures Eisenoxyd nicht mehr blau gefärbt wird. Aus dem erkalteten Filtrate wird der *Farbstoff* durch Kochsalz niedergeschlagen und darauf umkrystallisirt. Er stellt alsdann kleine, rothe, schwach grün glänzende Nadeln oder Prismen von der Formel $C_{13}H_{12}N_4 . HCl$ des *salzsauren Diamidomethylphenazins* vor. Der Körper ähnelt sehr dem gewöhnlichen salzsauren Toluylenroth, ist aber von etwas gelblicherer Nüance. Beim Lösen in concentrirten Säuren und nachfolgendem Verdünnen zeigt er dieselben schönen Färbungen wie das Toluylenroth. Die Lösung in concentrirter Salzsäure ist schön königsblau und wird beim Verdünnen zunächst violett, dann roth. Die freie *Farbbase* löst sich ziemlich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Alkohol und hinterbleibt beim Verdunsten in grün glänzenden Krusten. Die alkoholische Lösung ist roth und fluorescirt stark gelbgrün, ebenso wie diejenige des *Sulfats*. — Behufs der Diazotirung des „*einfachsten Toluylenroths*“ oder *salzsauren Diamidomethylphenazins* wurde zunächst durch Ammoniak die Base ausgefällt, diese nach dem Filtriren und Abpressen in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung bis zur Violettfärbung angesäuert und langsam in der Kälte mit

überschüssigem Natriumnitrit versetzt. Beim Erwärmen entwich Stickstoff. Aus der kalt filtrirten Flüssigkeit ergab sich durch Verjagen des meisten Alkohols, Verdünnen mit Wasser, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umksystallisiren aus Alkohol das *Methylphenazin* von Merz[1]). Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht. Sehr charakteristisch ist die folgende Reaction. Zinnchlorür erzeugt in der verdünnten, salzsauren Lösung einen voluminösen, grünen Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in gekrümmten, grünen Nadeln wieder abscheidet. Auch in sehr verdünnten Lösungen entsteht noch eine Grünfärbung. Dieses Verhalten beruht auf der Bildung einer complicirteren *Hydroverbindung*. Nach Bernthsen und Schweitzer ist dieses Methylphenazin unzweifelhaft[2]) das nächst höhere Homologe des Claus'schen[3]) Azophenylens (Phenazins). Beide Körper sublimiren leicht in hellgelben Nadeln, lösen sich in Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, vereinigen sich mit Brom und geben analoge *Platin-*, *Gold-*, *Quecksilber-* u. s. w. *Doppelsalze*. *Silbernitrat* erzeugt mit beiden Körpern gelbe, in der Hitze lösliche und beim Erkalten in Blättchen auskrystallisirende Niederschläge. Auch das Verhalten gegen Zinnchlorür ist beim Azophenylen und Methylphenylazin das gleiche. — Wenn bei der Diazotirung des *einfachsten Toluylenroths* statt überschüssigen Natriumnitrits nur 1 Mol. des letzteren angewendet wird, so wird im Wesentlichen nur eine einzige Amidogruppe eliminirt und es entsteht *Monoamidomethylphenazin*, $(NH_2)C_6H_3{=}[-N-,-N-]{=}C_6H_3(CH_3)$, welches dem obigen Dimethylamidomethylphenazin sehr ähnelt, aber eine rothe, salzsaure Lösung giebt. Die Verbindung sublimirt in orangefarbigen Nadeln und zeigt in ätherischer Lösung starke, grünlichgelbe Fluorescenz. — Beim Kochen des *Methylphenazins* mit rauchender Salpetersäure entsteht eine gelbe *Verbindung*

---

[1]) Dieser JB. S. 1072 f. — [2]) Siehe Merz (a. a. O.) — [3]) JB. f. 1872, 675; f. 1873, 728; f. 1875, 699 f.; dieser JB. S. 1066; Bernthsen, daselbst S. 1067.

von saurem Charakter, die in Ammoniak löslich ist. Der ungelöst bleibende Rückstand lieferte bei nachfolgender Oxydation sehr geringe Mengen eines rothen *Farbstoffes* vom Charakter der *Phenazinfarbstoffe*. — Werden *p*- und *m-Phenylendiamin* zusammen oxydirt, so entsteht nicht das erwartete, dem einfachsten Toluylenblau analoge *Amidoïndoamin*, sondern die Reaction verläuft nicht glatt.

Nach V. Merz[1]) wirken die *aromatischen Monoamine* viel leichter auf mehrwerthige als auf einwerthige *Phenole* ein. Derselbe hat weiter auch die Umsetzungen *mehrwerthiger Amine* mit Phenolen studirt, und zwar namentlich diejenigen der beiderseitigen o-Verbindungen. In dieser Weise gelangt man zu den Hydroverbindungen einer neuen Körperclasse, der sogenannten *Phenazine* oder *Diphenylenazine*, deren erster Repräsentant, das Phenazin, die Formel $C_6H_4{=}[-N-,-N-]{=}C_6H_4$ haben würde. — J. Klingel und später C. Ris untersuchten zunächst die Einwirkung des *Brenzkatechins*, $C_6H_4(OH)_{2[1,2]}$, auf *o-Toluylendiamin* ($CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$). Erhitzt man äquimolekulare Mengen der beiden Körper in geschlossenem Rohre auf weniger als 200°, so resultirt eine Molekülverbindung — *Brenzkatechin-o-Toluylendiamin*, $C_6H_6O_2 . C_7H_{10}N_2$ —, die aus Petroleumäther in weifsen, bei 78° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Bei Steigerung der Temperatur auf 200 bis 220° erfolgt unter Wasserabspaltung eine langsam verlaufende Reaction. Nach 50stündiger Einwirkung wurde die blätterige Reactionsmasse mit warmem Wasser ausgewaschen und sodann in heifsem Weingeist gelöst. Die dunkel gefärbte Lösung gab auf Zusatz von Wasser zunächst eine schwarze flüssige Masse, dann hellere Flocken. Aus dem heifsen Filtrate krystallisirten hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 117°, die sublimirbar sind, mit Wasserdampf schwer, für sich nicht ganz unzersetzt, bei etwa 350°, destilliren. Die Dämpfe des Körpers reizen die Schleimhäute. Kaltes Ligroïn und selbst kochendes Wasser nehmen den Körper nur sehr schwer, die sonstigen gebräuchlichen Lösungsmittel aber leicht auf. Der Analyse nach

---

[1]) Ber. 1886, 725.

war derselbe nicht das erwartete *Dihydroderivat* des *Methylphenazins*, sondern letzteres selbst, $C_6H_4=[-N-,-N-]=C_6H_3(CH_3)$.

Die Verbindung hat basischen Charakter und löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blutroth gefärbt. Aus derjenigen in verdünnter Salzsäure fällt Platinchlorid in hellgelben Blättchen ein *Platindoppelsalz* aus, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem heifsem Weingeist röthlichgelb wird, bei 100 bis 120° das Krystallwasser abgiebt und dann der Formel $(C_{13}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ entspricht. Das direct ausgefällte Salz enthält 6, das aus Weingeist krystallisirte 3 Moleküle Wasser. Das *Pikrat*, $C_{13}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, löst sich schwer in kaltem Benzol und erscheint aus heifser Lösung in gelben kugeligen Krystallaggregaten, welche unter Zersetzung bei etwa 168° schmelzen. Eine kalte, mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Methylphenazins gesteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zu einem Brei von weifsen, silberglänzenden Blättchen. Die Reindarstellung dieses Körpers ist schwierig, weil sich derselbe an der Luft leicht verändert. Merz hält ihn für das *Dihydromethylphenazin* und vermuthet, dafs dieses auch bei der Einwirkung des Brenzkatechins auf das o-Toluylendiamin zunächst entstanden, aber durch Zutritt von Luft bei der Reinigung in Methylphenazin verwandelt worden sei.

F. R. Japp und C. J. Burton[1]) führten *Ditolanazotid*, $C_{28}H_{20}N_2$[2]), in *Diphenanthrylenazotid*, $C_{28}H_{16}N_2$[3]), über. Japp und Wilson[2]) hatten diesen Körpern die resp. Formeln $(C_6H_5-\overset{\shortparallel}{C}-N-\overset{\shortparallel}{C}-C_6H_5)_2$ und $(-C_6H_4-\underset{\shortparallel}{C}-N-\underset{\shortparallel}{C}-C_6H_4-)_2$ beigelegt, in welchen die Art der Vertheilung der überschüssigen Affinitäten in der geschlossenen Kette unentschieden geblieben war. Erdmann[4]) hatte beim Erhitzen von Ditolanazotid, welches Er als *Benzoïnimid*, $C_{14}H_{11}N$, bezeichnete, mit Natronkalk ein gelbes krystallinisches Sublimat

[1]) Chem. Soc. J. 49, 843. — [2]) Japp u. Wilson, dieser JB.: Ketone. — [3]) Sommaruga's Phenanthrenazotid, JB. f. 1880, 737. — [4]) JB. f. 1865, 338.

erhalten, von welchem ein Theil sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtiger tiefblauer, ein anderer mit schön violettrother Farbe löste. Nach Japp und Burton rührten diese Reactionen einerseits von Diphenanthrylenazotid und andererseits von einem Gemische dieses Körpers mit unverändertem Ditolanazotid her. Als Dieselben ein Gemisch von Ditolanazotid und Natronkalk in Glasröhren erhitzten und die Dämpfe über körnigen, mäfsig stark rothglühenden Natronkalk streichen liefsen, setzte sich dicht hinter dem glühenden Theile der Röhre Diphenanthrylenazotid in gelben Nadeln und an einer entfernteren Stelle ein Gemisch des letzteren mit Ditolanazotid als blafsgelbes Sublimat ab, während aus dem offenen Ende des Qohres unverändertes Ditolanazotid entwich. Zur Entfernung des letzteren Productes wurden die Sublimate mit Benzol ausgekocht, der Rückstand noch mit concentrirter alkoholischer Salzsäure ausgezogen und schliefslich mit kochendem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte des Ditolanazotides. Das Product erwies sich identisch mit Diphenanthrylenazotid.

E. Fischer [1]) machte Notizen über *Hydrazine*. — Das *Phenylhydrazin* zersetzt sich etwas bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, ebenso wie die meisten seiner Derivate. Die Base ist daher unter vermindertem Drucke (35 mm) zu destilliren. Das specifische Gewicht der so gereinigten Base ist 1,097 bei 22,7°, bezogen auf Wasser von 4°. Der Siedepunkt liegt bei 241 bis 242° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) unter 750 mm Druck. — Um *Methylphenylhydrazin* [2]) in gröfserer Menge darzustellen, wurde das früher [2]) angegebene Verfahren etwas abgeändert. E. Fischer und A. Schlieper verfuhren in folgender Weise. Ein Gemisch von 5 kg käuflichem *Methylphenylnitrosoamin* und 10 kg Eisessig wurde nach und nach in ein Gemenge von 35 kg Wasser und 20 kg Zinkstaub eingetragen. Bei der mehrere Stunden dauernden Reduction hält man durch Zusatz von Eis die Temperatur zwischen 10 und 20°. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde nahezu bis zum Sieden erhitzt,

---

[1]) Ann. Chem. 236, 198. — [2]) JB. f. 1877, 500.

heifs filtrirt und der hinterbleibende Zinkstaub wiederholt mit warmer, stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Sodann fällte Er mit viel stark concentrirter Natronlauge, zog mit Aether aus und verdunstete diesen Auszug. Es resultirten 2185 g rohes Methylphenylhydrazin mit etwas Methylanilin. Auch dieses Hydrazin wird am besten unter vermindertem Druck destillirt. Unter 35 mm Druck siedet dasselbe bei 131° (Quecksilberfaden im Dampf), unter 745 mm Druck u. s. w. bei 227°, in letzterem Falle mit schwacher Zersetzung.

A. Michaëlis[1]) fand, dafs sich *Natrium* in heifsem *Phenylhydrazin* leicht und unter Entwickelung von viel Ammoniakgas auflöst. 3 Mol. Phenylhydrazin nahmen fast 2 Atome Natrium auf. Es entstand eine feste Verbindung — *Phenylhydrazinnatrium* (*Natrium-Phenylhydrazin*), $C_6H_5N_2NaH_2$ — neben Anilin und Ammoniak, gemäfs der Gleichung $3\,C_6H_5N_2H_3 + 2\,Na = 2\,C_6H_5N_2NaH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$. Nach Demselben geht die Reaction glatt derart vor sich, dafs der durch das Natrium aus 2 Mol. des Hydrazins verdrängte Wasserstoff 1 Mol. Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt. Zweckmäfsig wendet man bei der Darstellung des Phenylhydrazinnatriums einen Ueberschufs von Hydrazin an, da sonst die letzten Antheile des Natriums sich nur bei sehr langem Erwärmen auflösen. In 70 g Phenylhydrazin werden in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre allmählich 8 g Natrium eingetragen, indem man jedesmal bis zur beginnenden Einwirkung erwärmt. Zuletzt wird einige Zeit lang erwärmt, um alles Natrium zu lösen, darauf im Vacuum bei nicht über 200 bis 210° das Anilin und das Phenylhydrazin abdestillirt. Das sodann resultirende Phenylhydrazinnatrium ist eine harte, rothgelbe, durchsichtige Masse, welche über 200 bis 210° in Ammoniak, Stickstoff und Mononatrium-Anilin zerfällt. Die gepulverte Verbindung entzündet sich oft an der Luft sehr leicht, weshalb man sie am besten unter absolutem Aether zerreibt. An der Luft zieht ferner die Substanz rasch Feuchtigkeit an, indem sie zuerst weifs wird und dann zerfliefst. Beim Zersetzen

[1]) Ber. 1886, 2448.

des Körpers mit Wasser wird Phenylhydrazin regenerirt. — Bei allmählichem Versetzen der Natriumverbindung mit einer dem Natrium entsprechenden Menge Bromäthyl in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben erfolgte eine heftige Reaction, nach deren Ablauf einige Zeit erwärmt wurde. Das Filtrat und der Aetherauszug des Niederschlages hinterliefsen beim Verdampfen ein Oel, welches in Aether gelöst wurde. Diese Lösung behandelte Er mit Wasser, trocknete, verdampfte sie und destillirte den Rückstand fractionirt, wobei sich das *unsymmetrische Aethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$ (Siedepunkt 230 bis 232°), von E. Fischer und Ehrhard[1]) ergab. Daraus folgt, dafs das Phenylhydrazinnatrium die *Constitution* $C_6H_5N(Na)NH_2$ hat. Dasselbe ist sehr reactionsfähig. So liefert es mit Benzylchlorid leicht *Benzylphenylhydrazin*, $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2$. Letzteres bildet eine dicke farblose Flüssigkeit. Sein *salzsaures Salz*, $C_6H_5N(C_7H_7)NH_2.HCl$, ist in Wasser schwer löslich und leicht krystallisirbar.

A. Michael[2]) hat die Nitrirung des *Phenylhydrazins* ausgeführt. — Zunächst berichtete Derselbe indessen über Versuche, die Grundsubstanz der *Hydrazine* (*Hydrazin* sehlechthin) darzustellen. Die Absicht, das *Nitrosobenzenylisodiphenylamidin*[3]) (*Benzenylisodiphenylnitrosoamidin*) von Bernthsen zu reduciren, mufste aufgegeben werden, weil letztere Verbindung nicht erhalten werden konnte. Wenn sorgfältig getrockneter Salpetrigsäure-Amyläther mit *Benzenyldiphenylamidin* erhitzt wird, so findet auch in mehreren Stunden keine Einwirkung statt. Ebensowenig erfolgt eine Reaction in der Kälte. Michael folgert daraus, dafs Bernthsen mit feuchtem Amylnitrit gearbeitet habe und dafs das vermeintliche Nitrosobenzenyldiphenylamidin nichts anderes als unreines Benzanilid gewesen sei. — Die Nitrirung des Phenylhydrazins bereitet grofse Schwierigkeiten, indem selbst seine zweifach substituirten Säurederivate gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich sind. Durch Eintragen von *Phenylacetazid* in ein

---

[1]) JB. f. 1879, 461; f. 1884, 864. — [2]) Ber. 1886, 1386. — [3]) JB. f. 1878, 745.

sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure resultirt eine amorphe gelbliche Substanz, welche sich schon beim Stehenlassen weitgehend zersetzt. Das in ähnlicher Weise aus dem *Dibenzoylderivate* sich ergebende Product war zwar beständiger, liefs sich aber ebenfalls nicht krystallisirt gewinnen. Der gelbe Körper giebt bei der Behandlung mit Alkalien Ammoniak oder eine ähnlich wie dieses riechende Base. Glatt verläuft die Nitrirung, wenn von einem Derivate des Phenylhydrazins ausgegangen wird, in welchem sämmtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradicale vertreten sind. Es diente zu diesem Zwecke das *Acetphenylcitraconazid*, welches man leicht durch Kochen einer Lösung von Phenylhydrazin in wässeriger Citraconsäure und Behandeln der schönen gelben Verbindung mit Acetylchlorid gewinnt. Der Körper schmilzt bei 94° und wird aus seiner Auflösung in kalter Schwefelsäure durch Eintragen in Eiswasser unverändert wieder abgeschieden. Um die Substanz zu nitriren, löst man sie in kalter Schwefelsäure und giefst die Flüssigkeit in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das so entstehende *Mononitroacetphenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2(COCH_3)=(CO)_2=C_3H_4$, ist nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol rein und bildet alsdann gelbliche, bei 124° schmelzende Prismen. Wird die Verbindung einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat erwärmt und das durch Salzsäure ausgefällte Reactionsproduct aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das *saure Mononitrophenylcitraconazid*, $C_6H_4(NO_2)-N_2H_2-CO-C_3H_4(CO_2H)$, in orangegelben, bei 206 bis 207° schmelzenden Prismen. Dieser Körper liefert bei der Behandlung mit einer wässerigen Sodalösung das *Mononitrophenylhydrazin*. Das Nitroacetphenylcitraconazid und das saure Nitrophenylcitraconazid lösen sich in Alkalilaugen auf und liefern beim Kochen mit diesen eine wie Ammoniak riechende *Base*. Das *Chloroplatinat* der letzteren krystallisirt wie dasjenige des Ammoniums. Ob die Base wirklich Ammoniak war, blieb einstweilen noch unentschieden.

J. A. Bladin's [1]) Abhandlungen über die Einwirkung von *Cyan* auf *Phenylhydrazin* sind als schwedische Correspondenz auch in ein anderes Journal [2]) übergegangen.

M. Pickel [3]) hat Verbindungen des *Phenylhydrazins* dargestellt. — *Benzophenonphenylhydrazin*, $(C_6H_5)_2C{=}N_2H{-}C_6H_5$ [4]), resultirt durch mehrstündiges Erhitzen von *Benzophenon* mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin und 1 Vol. Alkohol auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in Krystallen ab. Die aus heifsem Alkohol sich ergebenden farblosen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 137°, lösen sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in heifsem und sehr schwer in kaltem Alkohol. 20 procentige Salzsäure zersetzt den Körper bei längerem Erhitzen theilweise in Phenylhydrazin und Benzophenon. — *Benzoïnphenylhydrazin*, $C_6H_5C{=}N_2H{-}C_6H_5,(C_6H_5)HC(OH)$, bildet sich leicht bei längerem Erhitzen von *Benzoïn* mit überschüssigem Phenylhydrazin und etwas Alkohol auf dem Wasserbade. Die bei dem Verdampfen hinterbleibende dunkle Masse wird nach dem Waschen mit Essigsäure aus heifsem Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt. Es ergeben sich derart farblose, bei 155° schmelzende Nadeln, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn lösen. — *Benzilphenylhydrazin*, $C_6H_5C{=}N_2H{-}C_6H_5, C_6H_5C{=}N_2H{-}C_6H_5$, ergiebt sich durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit überschüssigem, salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Die sich ausscheidenden feinen, schwach gefärbten Nadeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 225°. Der Körper entsteht aus 1 Mol. Benzil und 2 Mol. Phenylhydrazin. Er löst sich leicht in heifsem Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn dunkelviolett. Beim Erhitzen der Verbindung mit starker Salzsäure wird kein Phenylhydrazin regenerirt. — *Glyoxaldiphenylhydrazin*, $C_6H_5{-}HN_2{=}CH{-}CH{=}N_2H{-}C_6H_5$ [5]),

[1]) JB. f. 1885, 1117. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 185 (Corresp.) — [3]) Ann. Chem. 232, 228. — [4]) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — [5]) JB. f. 1884, 1624.

entsteht sehr leicht durch gelindes Erwärmen des *Glyoxals* mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium in wässeriger Lösung. Der Körper erscheint aus heifsem Alkohol in feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 169 bis 170°, die in Wasser und Ligroïn fast nicht, dagegen in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Base ist einsäurig. Ihre warme, alkoholische Lösung giebt mit starker Salzsäure rothgelbe Kryställchen des *Chlorhydrats*, $C_{14}H_{14}N_4 . HCl$. Das Salz wird schon durch Wasser zerlegt und schmilzt bei 155 bis 156°. Das in analoger Weise zu erhaltende *Sulfat* ist ein rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Ueberschüssiges Zinnchlorür löst die Verbindung in der Hitze leicht und reducirt sie. — Die drei *Mononitrobenzylidenphenylhydrazine*, $NO_2C_6H_4CH=N_2H-C_6H_5$, entstehen leicht durch Versetzen einer nicht zu verdünnten, alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin mit *m-*, *o-* oder *p-Mononitrobenzaldehyd*, wobei sich schön rothe Nadeln ausscheiden. Das o-Derivat schmilzt bei 153°, die m-Verbindung bei 121° und die p-Verbindung bei 155°. — *Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4=C_2O_2=N_2H-C_6H_5$ [1]), resultirt neben salzsaurem Phenylhydrazin, wenn man eine ätherische Lösung von *Phtalylchlorid* unter Abkühlen allmählich mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallirt. Das Product bildet gelbe, bei 178° schmelzende Nadeln. Es löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform, mit röthlichgelber Farbe in siedender verdünnter Natronlauge.

O. Hefs [2]) studirte die Einwirkung von *Monobromacetophenon* auf *Phenylhydrazin*. Er fand, dafs sowohl der Ketonsauerstoff als auch das eine Bromatom des Bromacetophenons mit zwei resp. einem Wasserstoff des Hydrazins in Form von Wasser oder Bromwasserstoff austritt, indem eine *Verbindung*, $C_6H_5-N_2-C_2H_2-C_6H_5$, resultirt. Die Phenylgruppen scheinen sich an der Reaction nicht zu betheiligen. — Die Darstellung von *Monobromaceto-*

---

[1]) Vgl. auch Hötte, diesen JB. S. 1081. — [2]) Ann. Chem. 232, 234.

phenon durch directe Bromirung des Acetophenons in Eisessiglösung gab befriedigende Resultate. — Als 2 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Bromacetophenon in alkoholischer Lösung unter Kühlen durch Eiswasser versetzt wurden, schieden sich bald gelbe Krystalle ab. Nach Waschen der letzteren mit Wasser und verdünntem Alkohol wurden dieselben aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten schöne, gelbe, glänzende und bei 137° schmelzende Nadeln der Verbindung $C_6H_5-N_2-C_2H_2-C_6H_5$, welche an der Luft beständig waren, aber durch Mineralsäuren zersetzt wurden. Am stärksten wirkte Salpetersäure, schwächer concentrirte Salzsäure ein. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet beim Eingiefsen in kaltes Wasser weifse, in Aether leicht lösliche Flocken ab. Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigäther. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt er in schön gelben Nadeln. Alkohol und Ligroïn nehmen ihn in der Kälte schwer, in der Hitze vollständig auf.

C. Bülow[1]) hat durch Erhitzen von *Phenylhydrazin* mit *organischen Säuren* einige complicirte *Säurehydrazide* dargestellt. — Die *Phenylhydrazide* der *Aepfelsäure*, *Weinsäure*, *Schleimsäure* und *Phenylessigsäure* wurden durch Erhitzen der betreffenden Säuren mit der für die Bildung des neutralen Salzes erforderlichen Menge Phenylhydrazin auf 120 bis 140°, so lange Wasser entwich, bereitet. Die Schmelzen wurden successive mit verdünnter Essigsäure und kohlensaurem Ammonium behandelt, die hinterbleibenden Hydrazide aus dem jedesmal passenden Lösungsmittel umkrystallisirt. Die Producte zeigten fast alle Reactionen des Monobenzoylphenylhydrazins[2]). Sie gaben aufserdem folgende charakteristische, neue Farbenreaction. Eine Lösung der Hydrazide in concentrirter Schwefelsäure wird bei Zusatz eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, salpetrige Säure, chromsaures Kalium u. s. w.) sehr intensiv roth bis blauviolett gefärbt. — *Aepfelsäurediphenylhydrazid*, $(C_6H_5N_2H_2CO)_2C_2H_3OH$, erscheint aus heifsem, verdünntem Alkohol in silberglänzenden, bei 213°

---

[1]) Ann. Chem. 236, 194. — [2]) JB. f. 1885, 1105.

schmelzenden Blättchen, die sich schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig lösen. — *Weinsäurediphenylhydrazid*, $(C_6H_5N_2H_2CO)_2(CHOH)_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Eisessig in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 226°. — *Schleimsäurediphenylhydrazid*, $C_6H_4(OH)_4(CON_2H_2C_6H_5)_2$, wird von den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, von siedendem Phenylhydrazin aber leicht aufgenommen. Es erscheint aus letzterem in schönen, weifsen, bei 238 bis 240° schmelzenden Blättchen. — *Phenylessigsäurephenylhydrazid*, $C_6H_5CH_2CO-N_2H_2C_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen, flachen, bei 168 bis 169° schmelzenden Spiefsen. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — *Oxalsäuremonophenylhydrazidäthyläther*, $C_6H_5N_2H_2-COCO_2C_2H_5$, entsteht durch Erhitzen von Oxalsäureäther in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin bis zum beginnenden Sieden. Er scheidet sich beim Erkalten in grofsen, bei 119° schmelzenden Blättern aus. — *Benzilmonophenylhydrazin*, $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)COC_6H_5$, wird durch Erhitzen von Benzil mit 1 Mol. Phenylhydrazin auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer rein gelben Farbe erhalten. Man läfst erkalten und fügt essigsäurehaltiges Wasser hinzu, wobei sich der Körper als zähe Masse abscheidet. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in grofsen, gelben Spiefsen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°.

B. Hötte[1]) machte eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Anhydride organischer Säuren*. — Beim Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol) mit Phenylhydrazin (1 Mol.) auf 150° entsteht *Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$, welches aus dem zuvor mit kaltem Alkohol behandelten, harzigen Reactionsproducte durch Ausziehen mit heifsem Alkohol und Krystallisirenlassen in schön gelben, bei 177 bis 178° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Kochende Alkalilaugen zerlegen die Substanz unter Wasseraufnahme in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Salzsäure wirkt erst bei 150° ebenso ein. Benzoylchlorid liefert mit Phtalylphenylhydrazin bei 160 bis 170° das *Benzoylderivat*, $C_6H_4(CO)_2N_2(C_6H_5CO)C_6H_5$, des

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 99.

letzteren, welches aus Benzol in weifsen, bei 193° schmelzenden Tafeln erscheint. Salpetrige Säure führt das Phtalylphenylhydrazin in eine schön krystallisirende *Verbindung* (*Nitrosoderivat?*) über. — Bei der Reaction von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid wird aufser Wasser auch Ammoniak abgespalten. Aus dem Producte kann eine *Substanz*, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, abgeschieden werden, die schwach gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 210° bildet. — *Bernsteinsäureanhydrid* (1 Mol.) und *Phenylhydrazin* (1 Molekül) lieferten *Succinylphenylhydrazin*, $C_2H_4(CO)_2N_2H-C_6H_5$, welches in Blättchen vom Schmelzpunkt 156° krystallisirt.

G. Pellizari[1]) untersuchte die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen*. — *m-Monoamidobenzoësäure* (1 Mol.) löst sich ziemlich leicht in heifsem Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht reichlich Ammoniak in Folge der Zersetzung eines Theiles des Phenylhydrazins, und es resultirt neben unzersetzter m-Amidobenzoësäure *m-Monoamidobenzoylphenylhydrazid*, $C_6H_4(NH_2)CO-N_2H_2-C_6H_5$. Zur Isolirung des letzteren behandelt man das Reactionsproduct mit Sodalösung und krystallisirt den Rückstand aus wenig Alkohol und dann aus siedendem Wasser um. Die erhaltenen weifsen, glänzenden Blättchen schmelzen bei 151°. Sie lösen sich nicht in kalten Alkalilaugen. Mit Säuren bildet der Körper lösliche *Salze*. Alkalien oder Säuren spalten das Hydrazid in der Hitze in seine Bestandtheile. Mit Furfurol resultirt eine schöne Rothfärbung, wie sie die m-Amidobenzoësäure giebt. — *Säureamide* reagiren ferner mit *Phenylhydrazin* im Sinne der Gleichung $(C_nH_mCO)NH_2 + NH_2-NHC_6H_5 = (C_nH_mCO)NH-NHC_6H_5 + NH_3$, indem die Amidogruppe aus der Säure abgespalten wird. So giebt *Formamid Formylphenylhydrazid*, $(HCO)-N_2H_2-C_6H_5$, zu dessen Reingewinnung man das Rohproduct entweder aus Alkohol umkrystallisirt oder mit durch Salzsäure angesäuertem, kaltem Wasser von überschüssigem Phenylhydrazin befreit und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper bildet weifse,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 200.

glänzende, bei 145° schmelzende Blätter. Er löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser. Mineralsäuren und Alkalien zersetzen ihn leicht. Auch Wasser bewirkt langsam Zersetzung, namentlich in der Siedehitze. Läfst man *Formamid* einen Tag lang mit einem Gemische aus 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin, 1 Thl. essigsaurem Natrium und 10 Thln. Wasser in der Kälte stehen, so entsteht ebenfalls das Formylphenylhydrazid. — *Acetamid* und *Benzamid* liefern unter gleichen Bedingungen *Acetylphenylhydrazid*, $(CH_3CO)-N_2H_2-C_6H_5$ [1]), und *Benzoylphenylhydrazid*, $(C_6H_5CO)-N_2H_2-C_6H_5$ [2]). Die Reaction mit Acetamid vollzieht sich sehr rasch, diejenige mit Benzamid erst bei vier- bis fünfstündigem Kochen. — *Harnstoff* (1 Mol.) löst sich ziemlich leicht in Phenylhydrazin (1 Mol.). Bei fortgesetztem Erhitzen entweicht Ammoniak und es entsteht *Phenylsemicarbazid*, $CO(NH_2)-N_2H_2-C_6H_5$ (Schmelzpunkt 170° [3]). Durch langes Kochen des Körpers mit Phenylhydrazin liefs sich kein zweiter Phenylhydrazinrest einführen. — *Thioharnstoff* verhält sich gegen Phenylhydrazin (bei 170 bis 180°) genau wie Harnstoff. Es resultirt *Phenylsemithiocarbazid*, $CS(NH_2)-N_2H_2-C_6H_5$ [4]), in schlechter Ausbeute. — Wenn man *Phtalimid* (10 g) mit Phenylhydrazin (15 g) einige Zeit auf 120 bis 130° erhitzt, so löst sich ersteres unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak auf und schliefslich erstarrt das Ganze. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol resultirt die *Verbindung* $C_6H_4=[-CO-, -CO-]=N-NH-C_6H_5$ (*Anilophtalamid*) in schönen, langen, bei 179 bis 180° unzersetzt schmelzenden Nadeln oder in kleinen Kryställchen. Die Substanz löst sich sehr schwer in Wasser, schwer in Aether und Benzin, ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Alkohol. Säuren und Alkalien lassen den Körper in der Kälte unverändert. Beim Erhitzen mit 10 procentiger Kalilauge löst sich derselbe. Aus der Lösung fällt Salzsäure *Phenylhydrazinphtalsäure*, $C_6H_5N_2H_2-COC_6H_4(CO_2H)$, aus,

---

[1]) JB. f. 1877, 497 (*Monoacetylphenylhydrazin*). — [2]) Daselbst (*Monobenzoylphenylhydrazin*). — [3]) Daselbst S. 496. — [4]) JB. f. 1882, 606 (*Phenylsulfosemicarbazid*).

welche aus Alkohol in weifsen, bei 163° schmelzenden Blättchen krystallisirt, sich ziemlich leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Aether und Benzin löst und beim kurzen Kochen mit verdünnten Alkalilaugen in Phenylhydrazin und Phtalsäure gespalten wird. Bei längerem Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge geht die Phenylhydrazinphtalsäure zum Theil wieder in die obige Verbindung, $C_6H_4(CO)_2N_2HC_6H_5$, über. Viel leichter geht diese Umwandlung beim einfachen Schmelzen jener Säure vor sich. — *Phtalsäureanhydrid* (1 Mol.) reagirt ziemlich leicht mit Phenylhydrazin (1 Mol.). Das Product wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, sodann mit verdünnter heifser Kalilauge behandelt, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die so resultirende *Substanz* $C_6H_4=[-CO-,-CO-]=[-NC_6H_5,-NH]$ (*Phtalophenylhydrazid*) bildete leicht gelbliche, harte, bei 210° unzersetzt schmelzende Krystalle, welche sich unverändert in kalten Alkalien auflösen. Bei drei- bis vierstündigem Kochen des Körpers geht derselbe theilweise in das oben erwähnte Isomere vom Schmelzpunkt 179 bis 180° und dann in Phenylhydrazinphtalsäure über. — Alle hier beschriebenen Derivate des Phenylhydrazins geben nach dem Lösen in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Salpetersäure eine vorübergehende intensive, tiefrothe bis violette Färbung. Nur das Phtalophenylhydrazid liefert eine leichte Gelbfärbung. — Phenylhydrazin vereinigt sich nicht mit *Alloxan*, sondern reducirt das letztere zu *Alloxanthin*.

F. Just[1]) liefs *Phenylhydrazin* auf *Amidoverbindungen der Benzolreihe* einwirken, welche Nitrogruppen oder andere saure Reste enthielten, und zwar auf *o-Mononitroanilin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{[2]}$, *o-Mononitro-p-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[4]}(NO_2)_{[5]}$, *Sulfanilsäure* (*p-Amidobenzolmonosulfosäure*), $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(SO_3H)_{[4]}$, und *m-Amidobenzoësäure*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2H)_{[3]}$. Es gelang seither nicht, die bei der Umsetzung zu erwartenden *Hydroazoverbindungen* zu

---

[1]) Ber. 1886, 1207.

isoliren. Beispielsweise wurde beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Phenylhydrazin jene Säure fast quantitativ wiedergewonnen, statt des nach der Gleichung $C_6H_4(NH_2)SO_3H + NH_2NHC_6H_5 = NH_3 + C_6H_4(SO_3H)N_2H_2C_6H_5$ zu erwartenden Körpers. Es erfolgte bei der Reaction eine starke Gasentwickelung (Ammoniak und Stickstoff) und es entstanden Anilin und Benzol. Wahrscheinlich war die intermediär entstandene Hydroazoverbindung durch überschüssiges Phenylhydrazin reducirt worden, gemäſs des Schemas $C_6H_4(SO_3H)N_2H_2C_6H_5 + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_4(NH_2)SO_3H + C_6H_5NH_2 + N_2 + C_6H_6$. — Mit den anderen, oben citirten Verbindungen gab Phenylhydrazin ähnliche Resultate.

Derselbe[1]) untersuchte die Reaction zwischen *Oxyimido-(Isonitroso-)verbindungen* und *Phenylhydrazin.* Die Versuche erstreckten sich seither auf das *Methylphenylacetoxim*, $C_6H_5C(CH_3)=N(OH)$, das *Diphenylacetoxim*, $(C_6H_5)_2C=N(OH)$, und den *Oxyimidomalonsäureäther*, $(CO_2C_2H_5)_2C=N(OH)$. — Das aus Acetophenon und Hydroxylamin entstehende *Methylphenylacetoxim*[2]) (1 Mol.) vom Schmelzpunkt 59° giebt mit Phenylhydrazin (1 Mol.) schon bei etwa 100° eine Gasentwickelung (Ammoniak und Stickstoff), die bei 150° sehr stark wird und rasch verläuft. Die beim Erkalten resultirende Krystallmasse erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, weiſsen, bei 105° schmelzenden Nadeln, welche das *Acetophenonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(C_6H_5)CH_3$[3]), vorstellen. Der Körper entsteht nach der Gleichung $(C_6H_5, CH_3)C=N(OH) + NH_2NHC_6H_5 = NH_2(OH) + (C_6H_5, CH_3)C=N_2HC_6H_5$. — Das *Diphenylacetoxim*[2]) (Schmelzpunkt 140°) reagirt mit Phenylhydrazin genau analog wie Methylphenylacetoxim nach dem Schema $(C_6H_5)_2C=N(OH) + NH_2NHC_6H_5 = NH_2OH + (C_6H_5)_2C=N_2HC_6H_5$, unter Bildung des *Benzophenonphenylhydrazins* vom Schmelzpunkt 137°[3]).

Derselbe[4]) untersuchte die Umsetzung des *Phenylhydrazins* mit *Säureamiden.* Nach Ihm reagiren gleichmolekulare Mengen der Substanzen in der Weise auf einander, daſs die einem

---

[1]) Ber. 1886, 1205. — [2]) Janny, JB. f. 1882, 758. — [3]) E. Fischer, JB. f. 1884, 1624. — [4]) Ber. 1886, 1201.

Moleküle entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartige Derivate des Phenylhydrazins entstehen, wie dies die folgende Gleichung versinnlicht: $R_1NHNH_2 + NH_2COR_2 = NH_3 + R_1NH$ $-NHCOR_2$. Von den Hydrazinen wurde seither nur das Phenylhydrazin, von Säureamiden das *Formamid*, *Acetamid*, *Benzamid*, *Phtalimid*, *Benzolsulfoamid* und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureïmid* (*Saccharin*) in den Kreis der Untersuchungen gezogen. — Beim Erhitzen von Phenylhydrazin (1 Mol.) mit *Formamid* (1 Mol.) auf 130° erfolgt eine reichliche, rasch aufhörende Ammoniakentwickelung. Das in der Kälte krystallinisch erstarrte Product (*Formylphenylhydrazin*) erscheint aus Alkohol in glänzenden, farblosen, bei 145° schmelzenden Blättchen von der Formel $C_6H_5NH-NHCOH$. Die Ausbeute entspricht fast genau der nach der Gleichung $C_6H_5NHNH_2 + HCONH_2 = NH_3 + C_6H_5NH-NHCOH$ zu erwartenden. Das neue Product löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leichter in heifsem Wasser und Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol. In gelinder Wärme reducirt der Körper Fehling'sche Lösung sofort unter starker Gasentwickelung. Wird Formylphenylhydrazin in Chloroform oder Benzol gelöst und gelbes Quecksilberoxyd hinzugefügt, so erfolgt sofort Reduction. Beim Verdunsten des Filtrates hinterbleibt ein öliger Rückstand, welcher beim Erhitzen verpufft und wahrscheinlich *Formyldiazobenzol*, $C_6H_5N=NCOH$, vorstellt. — Das *Acetylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH-NHC_2H_3O$ (Schmelzpunkt 128,5°), von E. Fischer[1]) läfst sich aus *Acetamid* und Phenylhydrazin (gleiche Moleküle) durch Erhitzen auf etwa 150° erhalten. Die Bildung erfolgt gemäfs dem Schema: $C_2H_3ONH_2 + NH_2NHC_6H_5$ $= NH_3 + C_2H_3ONH-NHC_6H_5$. — Schon bei 100° reagiren *Benzamid* und Phenylhydrazin unter Bildung von *Benzoylphenylhydrazin*, $C_6H_5NH-NHCOC_6H_5$ [1]), auf einander. Sehr rasch erfolgt die Reaction bei 120°. Aus heifsem Wasser krystallisirt das Product in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 168°. Mit concentrirter Salzsäure liefert der Körper bei 100° Phenylhydrazin und Benzoësäure, bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd das

---

[1]) JB. f. 1877, 497.

Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5N=NCOC_6H_5$ [1]). — *Phtalimid*, $C_6H_4=[-C(=NH)-O-CO-]$, und Phenylhydrazin entwickeln schon bei der Wärme des Wasserbades Ammoniak, rascher aber bei etwa 120°. Nach Beendigung der Reaction erstarrt die Masse in der Kälte zu einer Krystallmasse {*Phtalylphenylhydrazin*, $C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$} [2]), welche aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln erscheint. Kochende Kalilauge spaltet den Körper in Phenylhydrazin und Phtalsäure. Die Bildungsgleichung des Phtalylphenylhydrazins ist die folgende: $C_6H_4=[-C(=NH)-O-CO-]+NH_2-NHC_6H_5=NH_3+C_6H_4=[-C(=N_2HC_6H_5)-O-CO-]$. — Auch das *Benzolsulfoamid*, $C_6H_5SO_2NH_2$, und das *Benzolsulfo-o-carbonsäureïmid* [*Anhydro-o-sulfoaminbenzoësäure*, *Saccharin* von Fahlberg [3])] reagiren mit Phenylhydrazin unter Ammoniakabspaltung.

J. A. Bladin [4]) machte weitere [5]) Mittheilungen über Verbindungen, die sich vom *Dicyanphenylhydrazin* ableiten. Die früher von Demselben [6]) beschriebene *Verbindung* (*Nitril*) $N\equiv[=C(CN)-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-] = C_6H_5-C_2N_3(CH_3)CN$, welche durch Einwirkung von *Acetanhydrid* auf Dicyanphenylhydrazin erhalten worden war, entsteht sehr leicht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dicyanphenylhydrazin mit einer berechneten Menge *Brenztraubensäure* und gelindes Erwärmen. Nach Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der Körper aus. Die nach beiden Methoden gewonnene Substanz schmilzt bei 108 bis 109°, liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung eine bei 176 bis 177° unter Zersetzung schmelzende *Carbonsäure*, $C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COOH$, und mit Wasserstoffhyperoxyd ein bei 170° schmelzendes *Amid*. Auch die Löslichkeitsverhältnisse der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindung sind die gleichen. — Von der obigen *Carbonsäure* wurden die folgenden Derivate dargestellt. Das *Kupfersalz*, $\{[C_6H_5-C_2N_3(CH_3)COO]_2Cu\}_2 . 3H_2O$, wird aus einer warmen wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes

---

[1]) E. Fischer, JB. f. 1877, 497. — [2]) Vgl. Hötte, diesen JB., S. 1081; Pickel, daselbst S. 1079. — [3]) JB. f. 1879, 754. — [4]) Ber. 1886, 2598. — [5]) JB. f. 1885, 1117. — [6]) Daselbst [2].

als hellblauer Niederschlag gefällt, der aus mikroskopischen Nädelchen besteht. Es ist sehr schwer löslich. Das *Silbersalz*, $[C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2Ag]_2.3H_2O$, ist undeutlich krystallinisch und in Wasser sehr schwer löslich. Im Sonnenlichte wird es braunviolett. Das *Bleisalz*, $\{[C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2]_2Pb\}_2.5H_2O$, fällt in kleinen weifsen Nadeln aus, die von Wasser schwer aufgenommen werden. Die *Alkalisalze* sind äufserst leicht löslich. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich und bildet kleine, mikroskopische Nädelchen. Der durch Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl entstehende *Aethyläther*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2C_2H_5$, war nicht zum Erstarren zu bringen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser. Weder der Aethyl- noch der *Methyläther* lassen sich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Aethyl- resp. Methylalkohol gewinnen. Es scheidet sich vielmehr dabei das *Chlorhydrat*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CO_2H.HCl$, der Säure aus. Das Salz erscheint auch aus einer Lösung der Säure in warmer Salzsäure beim Erkalten in kleinen, farblosen Tafeln, die bei der Berührung mit Wasser und beim Erhitzen auf 110° die Salzsäure verlieren. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid nichts aus. Um das *Amid*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CONH_2$, zu erhalten, löst man den Aether in viel Alkohol, setzt überschüssiges Ammoniak hinzu und läfst in geschlossenem Gefäfse 14 Tage lang stehen. Sodann wird verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Amid läfst sich auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des *Nitriles*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)CN$, mit einer 3 procentigen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd und einigen Tropfen Kalilauge auf etwa 80°, Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen gewinnen. Es resultiren alsdann beim Erkalten kleine, bei 170° schmelzende Prismen des Amides. Letzteres löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether. Beim Kochen des Amides mit Kalilauge entsteht wieder die Carbonsäure. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung jenes Nitriles mit der berechneten Menge Hydroxylamin in wässeriger Lösung auf 50 bis 70° entsteht das *Amidoxim*, $C_6H_5C_2N_3(CH_3)C(NOH)NH_2$. Dieses krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 208 bis 210° unter Zersetzung schmel-

zenden Blättern. Es wird sehr schwer von Wasser, schwer von Alkohol aufgenommen. Säuren und Alkalien lösen es leicht; Ammoniak nimmt es nicht auf. Das durch Einwirkung von Acetanhydrid entstehende, in platten Nadeln vom Schmelzpunkt 148° krystallisirende *Acetylderivat* löst sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Aether. Es hat nur basische Eigenschaften, indem es sich in Säuren, aber nicht in Alkalien löst. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es wieder das Amidoxim. — Die beim Erhitzen der Carbonsäure auf 180° neben Kohlensäure auftretende *Base*, $C_6H_5C_2N_3H(CH_3)$[1], ist ein bei — 15° noch nicht erstarrendes Oel. Ihr *Chloroplatinat*, $[C_6H_5C_2N_3H(CH_3).HCl]_2.PtCl_4.H_2O$, fällt aus einer Lösung der Base in Alkohol auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und Platinchlorid in citronengelben, bei 122 bis 124° unter Zersetzung schmelzenden und durch Wasser zersetzbaren Tafeln aus. — Bladin macht beziehentlich der Nomenclatur der vorstehend besprochenen Körper folgende Vorschläge. Die noch unbekannte Verbindung N≡[=CH–NH–N=CH–] nennt Er *Triazol*, demnach obiges *Nitril*, $N\equiv[=C(CN)-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-]$, *Phenylmethylcyantriazol*, die obige Carbonsäure *Phenylmethyltriazolcarbonsäure*, $N\equiv[=C(CO_2H)-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-]$, und die aus letzterer hervorgehende Base *Phenylmethyltriazol*, $N\equiv[=CH-N(C_6H_5)-N=C(CH_3)-]$. Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Dicyanphenylhydrazin* entstehende Verbindung $C_8H_5N_5$[2]) wird, als vom noch unbekannten Körper N≡[=CH–NH–N=N–], der den Namen *Tetrazol* erhält, ableitbar, mit dem Namen *Phenylcyantetrazol*, $N\equiv[=C(CN)-N(C_6H_5)-N=N-]$, bezeichnet. Analog werden die früher beschriebenen Verbindungen, nämlich die aus jenem Cyanderivate hervorgehende, bei 137 bis 138° schmelzende *Säure*[2]) und das aus dieser beim Erhitzen auf 150 bis 160° entstehende Product[3]) jetzt *Phenyltetrazolcarbonsäure*, $N\equiv[=C(CO_2H)-N(C_6H_5)-N=N-]$, resp. *Phenyltetrazol*, $N\equiv[=CH-N(C_6H_5)-N=N-]$ genannt.

---

1) JB. f. 1885, 1117 [2]. — 2) Daselbst, Seite 1117. — 3) Daselbst, Seite 1118.

E. Fischer[1]) besprach eingehend die beiden *Naphtylhydrazine.* — Zur Darstellung von *α-Naphtylhydrazin*, $C_{10}H_{10}N_2$, zerreibt man 50 g α-Naphtylamin mit 50 g starker Salzsäure sehr fein, versetzt mit 400 g Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,10, kühlt stark ab und trägt langsam, unter starkem Schütteln, die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium ein. Die entstandene Lösung wird in eine kalte salzsaure Lösung von 250 g krystallisirtem Zinnchlorür eingetragen; sodann erwärmt man im Wasserbade, bis die Flüssigkeit fast farblos und klar geworden ist, und läfst erkalten. Es scheidet sich alsdann das *salzsaure α-Naphtylhydrazin* fast vollständig als Krystallbrei aus. Dieser wurde nach starkem Abpressen in heifsem Wasser gelöst und durch Natronlauge das α-Naphtylhydrazin ausgefällt. Aus der concentrirten Lösung in Aether-Alkohol erscheint der Körper beim Abkühlen in bräunlichen Krystallen, die mit Aether gewaschen, sodann rasch in 150 Thln. kochendem Wasser gelöst werden. Beim Erkalten scheidet sich die Base in blätterigen gelblichen Krystallen ab. Um sie farblos zu erhalten, führt man die Destillation im Vacuum aus. Bei 20 mm Druck siedet die Base fast unzersetzt bei etwa 203°. Sie schmilzt bei 116 bis 117° (uncorrigirt) und ist unter Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar. Kaltes Wasser nimmt sie sehr schwer, heifses ziemlich schwer, Aether etwas leichter, heifser Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht auf. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind beständig und in Wasser löslich. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{10}N_2 . HCl$, erscheint aus heifser, verdünnter Salzsäure in feinen, langgestreckten Tafeln. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Salzsäure. Das *neutrale Sulfat* löst sich schwer in selbst heifsem Wasser und erscheint daraus in feinen glänzenden Blättchen. Das *Nitrat* ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Blättchen. Das *Oxalat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag. Das *Acetat* wird schon durch Wasser zerlegt. Daher scheidet essigsaures Natrium die Base aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze ab. Verdünnte

---

[1]) Ann. Chem. 232, 236.

Essigsäure nimmt die Base nicht viel leichter auf als Wasser, wohl aber nach Zusatz von Traubenzucker. Beim Erhitzen des Naphtylhydrazins mit 5 Thln. Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 60° entstehen *methylirte Producte*, die nicht näher untersucht worden sind. Mit salpetriger Säure resultirt eine dem *Diazobenzolimid* entsprechende Verbindung. *α-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)CO_2H$, erhält man durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Naphtylhydrazins oder eines seiner Salze mit Brenztraubensäure als gelben flockigen Niederschlag. Derselbe löst sich in heifsem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in feinen, schwach gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159° (unter Zersetzung, uncorrigirt) wieder ab. Alkali und Ammoniak nehmen die Säure leicht auf. Mit Benzaldehyd liefert α-Naphtylhydrazin in schwach saurer Lösung ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Das Product erscheint aus heifsem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen und stellt jedenfalls *Benzyliden-α-naphtylhydrazin* vor. *Aceton-α-naphtylhydrazin*, $C_{10}H_7-N_2H=C(CH_3)_2$, resultirt, wenn man α-Naphtylhydrazin in Aceton löst, den Ueberschufs an letzterem verjagt und Wasser hinzufügt. Das ausfallende, bald erstarrende Oel erscheint aus heifsem Ligroïn in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 74°. Der Körper entsteht auch durch Zusatz von Aceton zu einer wässerigen Lösung der Salze des Naphtylhydrazins. Er löst sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol. Alkalische Kupferlösung greift ihn selbst in der Siedehitze nicht an. Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften. Kalte verdünnte Salzsäure löst sie leicht; Alkalien fällen sie wieder aus. Beim Kochen der Lösung in starker Salzsäure wird α-Naphtylhydrazin zurückgebildet. Eine kalte, wässerige Lösung des Chlorhydrats des letzteren trübt sich auf Zusatz von Natriumnitrit bald, unter Ausscheidung eines röthlichen Oeles, welches zum Theil krystallinisch erstarrt. Aether löst dasselbe. Die feste Substanz ist ein *Nitrosoamin* von sehr geringer Beständigkeit. Wird dagegen die stark verdünnte, kalte Lösung des α-Naphtylhydrazins in überschüssiger Salzsäure mit Natriumnitrit versetzt, so resultirt ein wenig gefärbtes, indifferentes

Oel, das mit Wasserdampf übergeht. Es hat einen schwach betäubenden Geruch, löst sich nicht in verdünnten Säuren und verpufft beim Erhitzen. Auch im Vacuum ist dasselbe nicht unzersetzt destillirbar. Fischer hält den Körper für das seither noch unbekannte *Diazonaphtalinimid*, $C_{10}H_7N_3$. — *β-Naphtylhydrazin*[1]) ergiebt sich in analoger Weise wie das α-Derivat. Der Körper schmilzt bei 124 bis 125° und destillirt selbst bei 25 mm Druck nur theilweise unzersetzt. Er löst sich etwas leichter in heifsem Wasser als das α-Derivat und erscheint daraus in farblosen, glänzenden Blättchen. Aether nimmt ihn ziemlich schwer, dagegen heifser Alkohol, Benzol und Chloroform leicht auf. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in heifsem, viel schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure. Aus Wasser erscheint es in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Das selbst in heifsem Wasser schwer lösliche *Sulfat* bildet feine glänzende Blättchen. Das *Nitrat* ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen langen Nadeln. Aus der Lösung in starker Essigsäure wird die Base durch Wasser gefällt. Das *Oxalat* resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinischer Niederschlag, der ziemlich beständig ist. Das β-Naphtylhydrazin zeigt alle Reactionen des α-Derivates.

H. Goldschmidt[2]) berichtete über die Reduction der *Aldoxime*[3]) und *Acetoxime*[4]). Er erhielt durch Reduction des *Carvoxims*[5]), $C_{10}H_{14}N(OH)$, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure erhebliche Mengen einer primären Base, $C_{10}H_{17}N$, welche Er *Carvylamin* nennt. Sowohl die Aldoxime als die Acetoxime[6]) liefern sehr leicht und in guter Ausbeute *primäre Amine*. — Wird *Benzaldoxim*[7]) (5 g) in Weingeist (20 ccm) gelöst und in die auf 50 bis 60° erwärmte, durch zeitweisen Zusatz von Eisessig dauernd sauer gehaltene Lösung nach und nach 2½ procentiges Natriumamalgam (160 g) eingetragen, das Ganze in Wasser gegossen, mit Aether ausge-

---

1) JB. f. 1884, 875. — 2) Ber. 1886, 3232. — 3) JB. f. 1883, 634, 971. — 4) JB. f. 1882, 756. — 5) JB. f. 1884, 1065. — 6) Vgl. dagegen Janny, JB. f. 1883, 634. — 7) JB. f. 1882, 743.

schüttelt, die rückständige wässerige Lösung alkalisch gemacht, wieder mit Aether ausgezogen und in den letzteren Aetherauszug nach dem Trocknen mit Aetzkali Salzsäuregas eingeleitet, so fällt salzsaures *Benzylamin* aus. Die Ausbeute ist eine befriedigende. — *Benzophenoxim*, $(C_6H_5)_2CN(OH)$, ergab bei analoger Reductionsmethode und Eingießen in viel Wasser eine Lösung, aus welcher beim Stehen *essigsaures Benzhydrylamin* in feinen farblosen Nadeln auskrystallisirte. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit nahm Aether das freie *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CHNH_2$, auf. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Aetherlösung fiel das *Chlorhydrat*, $(C_6H_5)_2CHNH_2.HCl$, in feinen, weißen, ziemlich schwer in kaltem Wasser löslichen Nadeln aus. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{14}NCl)_2.PtCl_4$, krystallisirte in goldgelben Nadeln. — Das *Isobutylaldoxim* [1]) giebt bei der Reduction *Isobutylamin*. — Auch *Camphoroxim* [2]) liefert bei der Reduction eine *Base*.

F. Tiemann [3]) theilte weitere [4]) Beobachtungen über *Amidoxime* und *Azoxime* mit. Dieselben sind das Resultat der Arbeiten von E. Falck, L. H. Schubart, G. Müller, O. Jacoby, H. Wolff und E. Bornemann, welche Ihre Untersuchungen in besonderen Abhandlungen [5]) niedergelegt haben. Tiemann hebt aus diesen Arbeiten Folgendes als von allgemeinem Interesse hervor. — Beim Erhitzen von *Benzenylamidoximkohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_5C(NH_2,=NOCO_2C_2H_5)$ [6]), mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Alkohol eine sehr beständige saure Verbindung, $C_8H_6N_2O_2$, welcher nicht die früher [7]) zugesprochene Constitution $C_6H_5C\equiv[=NO-C(OH)=N-]$ eines *Benzenylazoximcarbinols* beigelegt werden kann, da der Körper nach Falck [8]) kein Hydroxyl enthält. Die Substanz hat vielmehr die Formel $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-NH-]$ und ist somit als *Benzenylimidoximcarbonyl* zu bezeichnen. Das Wasserstoffatom der Imidogruppe ist sehr leicht durch Metalle vertretbar. Schon beim Kochen

---

[1]) JB. f. 1882, 743. — [2]) JB. f. 1883, 630. — [3]) Ber. 1886, 1475. — [4]) JB. f. 1885, 1120 bis 1145. — [5]) Dieser JB., weiter unten. — [6]) JB. f. 1885, 1132. — [7]) Daselbst. — [8]) Dieser JB., S. 1097.

des Körpers mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle findet eine solche Salzbildung statt. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen und Säurechloriden wird stets zuerst der Wasserstoff in der Oximidogruppe der Amidoxime ersetzt. Carbonylchlorid erzeugt Verbindungen von der allgemeinen Formel $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CO-ON=,NH_2-]\equiv C-R$. Das *Carbonyldibenzenylamidoxim*, $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-CO-ON=,NH_2-]\equiv CC_6H_5$ [1]), wird durch heifse Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl (siehe oben) und Benzenylamidoxim, $C_6H_5C(NH_2)(=NOH)$ [2]), gespalten. Eine analoge Spaltung gelang bei den Carbonylderivaten anderer Amidoxime nicht. — Aethylenbromid erzeugt in alkoholischer Lösung mit *Benzenylamidoximnatrium* leicht den *Dibenzenylamidoximäthylenäther*, $C_6H_5C\equiv[-NH_2,=NO-C_2H_4-ON=,NH_2-]\equiv CC_6H_5$ [3]). Letzterer liefs sich nicht in eine Verbindung, $C_6H_5C\equiv[=NO-C_2H_4-NH-]$ (*Benzenylimidoximäthylen*), überführen. — Anscheinend addiren die Chlorhydrate aller Amidoxime die Elemente der Cyansäure, wenn man sie in concentrirter wässeriger Lösung mit cyansaurem Kalium behandelt. Dabei entstehen, resp. bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl auf Amidoxime, *Uramidoxime* resp. *Phenyluramidoxime* [4]) oder *Phenylthiouramidoxime* von den allgemeinen Formeln $R-C\equiv[=N(OH),-NHCONH_2]$ resp. $R-C\equiv[=N(OH),-NHCONHC_6H_5]$ oder $R_1-C\equiv[=N(OH),-NHCSNHC_6H_5]$. Die Uramidoxime sind sehr wenig reactionsfähig. Die directe Ueberführung derselben in die aus den Amidoximäthyläthern entstehenden *Uramidoximäthyläther* [5]) gelang seither nicht. Die Amidoxime reagiren viel leichter als ihre Aether auf Carbanil [5]). Die Addition von Phenylsenföl und Cyansäure an *Aethyläther* von Amidoximen war bisher nicht zu erreichen. Die als Uramidoxime, Phenyluramidoxime und Phenylthiouramidoxime bezeichneten Körper könnten auch urethanartige Verbindungen von den allgemeinen Formeln $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CONH_2]$ resp. $R-C\equiv[-NH_2,=NO-CONHC_6H_5]$ resp.

[1]) JB. f. 1885, 1133. — [2]) JB. f. 1884, 495. — [3]) Vgl. Falck, diesen JB., S. 1098. — [4]) JB. f. 1885, 1139, 1140, 1143. — [5]) JB. f. 1885, 1140, 1144.

$R-C\equiv[-NH_2, =NO-CSNHC_6H_5]$ sein. — Alle Amidoxime scheinen sich mit *Chloral* zu schön krystallisirenden *Doppelverbindungen* von der allgemeinen Formel $RC\equiv[=N(OH), -NH_2].CCl_3.COH$ zu vereinigen, deren Constitution noch unbekannt ist. — Mit Acetaldehyd und Acetessigäther setzen sich manche Amidoxime in sehr charakteristischer Weise um. — Die Amidoxime [1]) aus den Homologen des Benzonitrils theilen das Verhalten und namentlich auch die Beständigkeit des Benzenylamidoxims. — *m*- und *p-Cyanbenzoësäure* liefern mit *Hydroxylamin* leicht die entsprechenden *Benzenylamidoximcarbonsäuren*, $CO_2H-C_6H_4C\equiv[=N(OH), -NH_2]$ [2]). Leichter lassen sich diese Säuren in reinem Zustande erhalten, wenn man von den Aethyläthern der Cyanbenzoësäuren ausgeht und die resultirenden Aether der obigen Säuren verseift [3]). Entsprechende Versuche mit *o-Cyanbenzoësäure* konnten nicht angestellt werden, weil letztere von Müller [2]) conform den Angaben Sandmeyer's [4]), nach des Letzteren Methode [5]) zur Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan, nicht aus *o-Amidobenzoësäure* (*Anthranilsäure*) dargestellt werden konnte. Dagegen liefs sich der *o-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*, $(CN)_{[1]}C_6H_4(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, leicht gewinnen. Derselbe lieferte mit Hydroxylamin nicht den normalen *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther*, sondern das aus diesem durch Abspaltung von Alkohol hervorgehende *Phtalimidoxim*, $C_6H_4=[-C_{[1]}(=NOH)-NH-CO_{[2]}-]$ [2]) von stark saurem Charakter, welches gegen Säuren und Alkalien sehr beständig ist, aber durch Eisenchlorid leicht in *Phtalimid* [4]) übergeführt wird. — Die den gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entsprechenden *Amidoxime* sind schwerer in *Azoxime* überführbar, als diejenigen Amidoxime, welche die Gruppe $-C(=NOH)-NH_2$ an einen Benzolkern gebunden enthalten. Das *Capramidoxim* von O. Jacoby [6]) liefs sich überhaupt nicht in das *Azoxim* verwandeln. — Auch das *Phenyläthenylamidoxim* [7])

---

[1]) Vgl. Schubart, diesen JB. S. 1102. — [2]) G. Müller, dieser JB. S. 1106: Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximderivate derselben. — [3]) JB. f. 1885, 1483. — [4]) JB. f. 1885, 1473. — [5]) JB. f. 1884, 467. — [6]) Dieser JB. S. 538 (Hydroxylamin und Capronitril). — [7]) JB. f. 1885, 1137.

liefert schwerer das Azoxim als das Benzenylamidoxim. Hingegen geht nach Wolff[1]) das *Phenylallenylamidoxim*, C_6H_5-CH=CH-C(=NOH)NH_2, leicht in das *Azoxim* über. — Wie im Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril[2]) läfst sich nach Bornemann[3]) auch im *Zimmtaldehydcyanhydrin* die Cyangruppe in die Amidoximgruppe verwandeln. Dabei entsteht aber neben dem *Phenylvinyloxyäthenylamidoxim*, C_6H_5CH=CH-CH(OH)-C(=NOH)-NH_2, in Folge der Abspaltung von Blausäure aus dem Cyanhydrin immer in grofser Menge *Zimmtaldoxim*, C_6H_5CH=CH-CH(=NOH). Noch viel leichter als das Zimmtaldehydcyanhydrin sind *Acetophenon-*, *Zimmtsäuremethylketon-* und *Benzilcyanhydrin* durch Hydroxylamin zersetzbar. *Amidoxime* konnte Jacoby[4]) aus diesen Cyanhydrinen nicht erhalten. — A. Fock hat das *Benzenylamidoxim* und den *Benzenylamidoximbenzyläther* krystallographisch untersucht. Das erstere krystallisirt monosymmetrisch, und ist $a : b : c = 2{,}5023 : 1 : 1{,}0774$, $\beta = 89^0 36'$. Die beobachteten Formen waren $\infty \mathrm{P} \infty$ (100), ∞P(110) OP(001) und $-\mathrm{P} \infty$ (001). Die Krystalle sind farblos und theils prismatisch nach der Verticalaxe verlängert, theils dünn tafelförmig nach dem Orthopinakoïd (100). Die Winkel waren (001):(100) = $89^0 36'$, (110):(1$\bar{1}$0) = $136^0 24'$ und (101):(100) = $66^0 22'$. Die Spaltbarkeit zeigte sich vollkommen nach (100). Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene (010). — *Benzenylamidoximbenzyläther*[5]) krystallisirt gleichfalls monosymmetrisch. $a : b : c$ ist $= 0{,}8546 : 1 : 0{,}2620$, $\beta = 82^0 19'$. Die beobachteten Formen sind $\infty \mathrm{P} \infty$ (100), $\infty \mathrm{P} \infty$ (010), ∞P (110), $-P$ (111), $+P$ ($\bar{1}$11) und $+3 \mathrm{P} 3$ (31$\bar{1}$). Die Winkel waren (110):(1$\bar{1}$0) = $80^0 32'$, (111):(1$\bar{1}$1) = $26^0 57'$ und (111):(100) = $66^0 47'$. Die Spaltbarkeit erwies sich als vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

F. Tiemann[6]) berichtete über eine neue Bildungsweise von *Amidoximen*. Die *Thioamide organischer Säuren* geben mit

---

[1]) Dieser JB. S. 1104. — [2]) JB. f. 1885, 1140. — [3]) Dieser JB. S. 540 (Hydroxylamin gegen Zimmtaldehydcyanhydrin). — [4]) Dieser JB.: Ketone (Derivate des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils). — [5]) JB. f. 1885, 1126. — [6]) Ber. 1886, 1668.

Hydroxylamin nach der Gleichung $R-CS-NH_2 + H_2N-OH = R-C(=NOH)NH_2 + H_2S$ Amidoxime. So liefert *Thiobenzamid* (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und der zur Bindung der Salzsäure des letzteren nöthigen Menge Sodalösung bei 15- bis 18stündigem Kochen *Benzenylamidoxim*, $C_7H_8N_2O$ (Schmelzpunkt 79 bis 80°).

P. Krüger[1]) lieferte einen Beitrag zur Kenntnifs der Abkömmlinge des *Hydroxylamins* und berichtete speciell über *Benzenylamidoxim*, $C_6H_5C(NH_2)=(NOH)$. Ueber die von Ihm angeführten Untersuchungen ist bereits im Jahresberichte gesprochen worden[2]).

E. Falck[3]) hat Umwandlungsproducte des *Benzenylamidoxims* untersucht. Wird das *Carbonyldibenzenylamidoxim*[5]) in warmer Kalilauge gelöst, so entstehen nach der Gleichung $C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2KHO = C_8H_5KN_2O_2 + C_7H_7KN_2O + 2H_2O$ die Kaliumverbindungen des Benzenylamidoxims und des seither *Benzenylazoximcarbinol*[4]) genannten, bei 198° schmelzenden Körpers, $C_8H_6N_2O_2$, welcher letztere durch überschüssige Salzsäure ausgefällt wird. Derselbe ist sehr beständig. Weder salpetrige Säure noch auch starke Salpetersäure greift ihn an, ebensowenig Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur. Aus ihrer Lösung in heifser concentrirter Schwefelsäure scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Substanz unverändert wieder ab. Das *Chlorid* liefs sich weder durch längeres Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure, noch auch durch mehrstündiges Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid, in Gegenwart oder Abwesenheit von Phosphoroxychlorid, auf 100° erhalten. Carbanil konnte Er in keiner Weise an obige Verbindung (Schmelzpunkt 198°) addiren. Falck fafst letztere jetzt als *Benzenylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-NH-]$, auf. Das Product ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern verkohlt bei etwa 300°. Dasselbe entsteht auch aus dem *Benzenylamidoximkohlensäure-Aethyläther*[5])

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1884, 495; f. 1885, 1125 f., 1127 ff. — [3]) Ber. 1886, 1481. — [4]) JB. f. 1885, 1132, 1133. — [5]) JB. f. 1885, 1132.

durch Erhitzen des letzteren, wie schon früher[1]) angegeben wurde. Das Benzenylimidoximcarbonyl löst sich, ausser in den früher[1]) angegebenen Flüssigkeiten, auch in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Das früher[1]) erwähnte *Silbersalz* desselben hat die Zusammensetzung $C_8H_5N_2O_2Ag$. Die *Salze*[2]) des Benzenylimidoximcarbonyls mit den Metallen der Erdalkalien resultiren beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen. — *Benzenyläthylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO=N(C_2H_5)-]$, ergiebt sich durch Einwirkung von etwas überschüssigem Jodäthyl auf das gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls bei 100°. Das Rohproduct giebt an Aether ein braunes, in Berührung mit verdünnter Natronlauge allmählich erstarrendes Oel ab. Durch Umkrystallisiren des Körpers aus Benzol resultiren Nadeln vom Schmelzpunkt 35 bis 36°. Das Benzenyläthylimidoximcarbonyl löst sich fast nicht in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Gegen Säuren und Basen verhält es sich völlig indifferent; es wird von denselben nicht aufgenommen. — Behandelt man *Benzenylamidoxim* (2 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat (2 Mol.) und Aethylenbromid (1 Mol.) einige Stunden unter Rückfluſs auf dem Wasserbade, so entsteht *Dibenzenylamidoximäthylenäther*, $C_6H_5C\equiv[-NH_2, =NO-C_2H_4-ON=, NH_2-]\equiv CC_6H_5$, statt des erwarteten *Körpers*, $C_6H_5C\equiv[=NO-C_2H_4-NH-]$. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $2[C_6H_5C(NH_2)=NONa] + C_2H_4Br_2 = C_6H_5C(NH_2)=NO-C_2H_4O-N=(NH_2)CC_6H_5 + 2NaBr$. Zur Reindarstellung der Verbindung wird zur Trockne verdampft, mit Aether ausgezogen, dessen durch verdünnte Alkalilauge zum Erstarren gebrachter öliger Verdunstungsrückstand in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es resultiren weiſse, bei 155 bis 156° schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösen. Aus der Auflösung in Salzsäure welche den Körper leicht aufnimmt, fällen ihn Alkalien wieder aus. Letztere lösen die Substanz nicht und verändern sie auch

---

[1]) JB. f. 1885, 1132. — [2]) Siehe Tiemann, Dieser JB. S. 1093.

nicht in gelinder Wärme. Das *Chlorhydrat* krystallisirt gut. Aus dessen wässeriger Lösung fällt Platinchlorid ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches *Chloroplatinat*. — Aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in möglichst wenig Chloral scheidet Wasser als weifses Krystallpulver das *Chloralbenzenylamidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NH_2].CCl_3-COH$, ab. Behufs der Reinigung wird dieses am besten in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Es schmilzt bei 135°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei längerem Erhitzen mit letzterem oder mit Schwefelsäure zerfällt die Verbindung in ihre näheren Componenten. — *Benzenyluramidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NHCONH_2]$, wird erhalten, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und cyansaurem Kalium in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Das anfangs ölige, aber unter Wasser rasch erstarrende Reactionsproduct erscheint aus kochendem Wasser in langen, dünnen, weifsen, bei 115° schmelzenden Nadeln, welche schwer von Wasser, leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn aufgenommen werden. Der Körper ist sehr indifferent. Weder Alkalilauge noch auch Säuren lösen ihn leicht. Unter den obigen Bedingungen ist aus *salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther* und cyansaurem Kalium der *Benzenyluramidoximäthyläther*, $C_6H_5C\equiv[=N(OC_2H_5),-NHCONH_2]$, nicht zu erhalten. Auch Carbanil reagirt nur langsam auf Benzenylamidoximäthyläther. Benzenyluramidoximäthyläther liefs sich in dem Reactionsproducte nicht auffinden. Phenylsenföl wirkte auf Benzenylamidoximäthyläther überhaupt nicht ein.

O. Schulz's [1]) Untersuchungen über *Benzenylazoxime* und *Benzenylazoximcarbonsäure* wurden schon im vorigen Jahresberichte besprochen [2]).

M. Schöpff's [3]) Untersuchungen über *m-Mononitrobenzenylamidoxim* haben schon im vorigen Jahresberichte [4]) eine Besprechung gefunden. Der Schmelzpunkt des Körpers wird hier zu 183° (statt 174°) angegeben, derjenige seines *Benzyläthers* zu 50° (statt 58°).

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 471 (Ausz.) — [2]) JB. f. 1885, 1133, 1135. — [3]) Chem. Centr. 1886, 821 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1885, 1121, 1123.

H. Müller[1]) hat aus *Thiobenzanilid* nach der von Tiemann[2]) aufgefundenen neuen, allgemeinen Reaction zur Darstellung von *Amidoximen Benzenylanilidoxim* dargestellt. — Zur Gewinnung des Thiobenzanilids wurde Benzanilid mit Phosphorpentasulfid behandelt, die Schmelze mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Natronlauge behandelt, in Wasser gegossen und Salzsäure hinzugefügt. Das so gefällte Product bildete nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe, bei 95 bis 96° schmelzende Blättchen. — Zur Darstellung des *Benzenylanilidoxims*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH), -NHC_6H_5]$, erhitzt man die alkoholische Lösung des Thiobenzanilids mit äquivalenten Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda etwa $1^1/_2$ Tage lang auf dem Wasserbade, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Der Abdampfungsrückstand wurde in Salzsäure gelöst, das Anilidoxim mit Natronlauge gefällt und wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das reine Benzenylanilidoxim bildet feine, weifse, bei 136° schmelzende Nadeln. Es löst sich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn. Der Körper hat saure und basische Eigenschaften, er löst sich daher in Alkalien und Säuren auf. Die *Salze* mit Säuren sind wohl charakterisirt. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$, welches durch Eindampfen der Lösung des Benzenylanilidoxims in Salzsäure erhalten werden kann, wird durch Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Mit Platinchlorid liefert es ein gut krystallisirendes *Chloroplatinat*. — *Benzoylbenzenylanilidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=NOCOC_6H_5, -NHC_6H_5]$, stellt man aus äquimolekularen Mengen Benzenylanilidoxim und Benzoylchlorid unter schliefslichem gelindem Erwärmen dar. Sodann wird die feste Reactionsmasse zerrieben, längere Zeit mit Wasser in Contact gelassen, mit Ammoniak gewaschen, in Alkohol gelöst und vorsichtig mit Wasser ausgefällt. Das Benzoylderivat erscheint derart in glänzenden, weifsen, verfilzten, bei 116° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in Natronlauge, Wasser und Ligroïn, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol

---

[1]) Ber. 1886, 1669. — [2]) Dieser JB. S. 1097.

und Chloroform, schwer in Salzsäure lösen. — *Benzenylphenylimidoximcarbonyl*, $C_6H_5C\equiv[=NO-CO-N(C_6H_5)-]$, resultirt durch tropfenweises Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim in Chloroform mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureäthyläther, der zuvor mit Chloroform verdünnt worden ist, kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, Verjagen des Chloroforms, Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Der Körper bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, weifse, bei 166 bis 167° schmelzende Nadeln. Er wird nicht von Wasser, schwer von Ligroïn, leicht von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen. Die sehr indifferente Verbindung löst sich weder in Säuren noch in Basen. — Der dem Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther von E. Falck[1]) entsprechende *Benzenylanilidoximkohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_5C\equiv[=NOCO_2C_2H_5,-NHC_6H_5]$, liefs sich nicht erhalten, sondern stets ergab sich sofort obiges Benzenylphenylimidoximcarbonyl. — Wird das Chlorhydrat des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge cyansaurem Kalium in concentrirter, wässeriger Lösung zusammengebracht, so fällt krystallinisches *Benzenyluranilidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH),-NC_6H_5CONH_2]$, nieder. Dieses erscheint aus verdünntem Weingeist in gelblichen, bei 165 bis 167° schmelzenden, nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Nadeln. Salzsäure nimmt es schwer auf. Gegen Alkalien ist der Körper noch indifferenter. — *Benzenylanilidoximäthyläther*, $C_6H_5C\equiv[=NOC_2H_5,-NHC_6H_5]$, entsteht durch längeres Erhitzen einer Lösung des Benzenylanilidoxims in absolutem Alkohol mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und Jodäthyl in geringem Ueberschusse auf dem Wasserbade. Nach Verjagen des Alkohols, Aufnehmen in Aether, Schütteln des Auszuges mit Salzsäure und Fällen der so gewonnenen wässerigen Lösung mit Alkali bildet der Aethyläther einen bei 56° schmelzenden weifsen Niederschlag, der rasch roth wird. — P. Krüger[2]) suchte denselben Aether aus *Benzenyläthoximchlorid*[3]) und Anilin darzustellen. Beim Arbeiten unter

[1]) JB. f. 1885, 1132; dieser JB. S. 1098. — [2]) Ber. 1886, 1673. — [3]) JB. f. 1885, 1128.

Druck bei 190 bis 200° erfolgte eine Einwirkung, anscheinend unter Bildung jenes Aethers. Das Hauptproduct der Reaction bildete jedoch eine indifferente, bei 164° schmelzende, in Wasser und Ligroïn nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliche *Verbindung* unbekannter Natur.

L. H. Schubart[1]) stellte *p-Homobenzenylamidoxim* und Derivate desselben dar. p-Homobenzenylamidoxim, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4-C_{[1]}[=NOH,-NH_2]$, entsteht durch directe Vereinigung von p-Methylbenzonitril mit Hydroxylamin. — Bei der Darstellung des *p-Methylbenzonitrils* aus p-Diazotoluol nach der Sandmeyer'schen [2]) Reaction hat es sich als vortheilhaft erwiesen, nicht das Cyankalium der heifsen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, sondern beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur zu mischen und dann erst zu erhitzen. — Um das p-Homobenzenylamidoxim zu gewinnen, wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von p-Methylbenzonitril, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda — die Salze in möglichst wenig Wasser gelöst — mit Alkohol bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt und diese sechs Stunden unter Verschlufs auf 80 bis 90° erhitzt. Beim Verdunsten des Reactionsproductes scheidet sich das p-Homobenzenylamidoxim in Krystallen aus. Dasselbe bildet nach dreimaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser weifse, bei 145 bis 146° schmelzende Blättchen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie in heifsem Wasser, Benzol und Ligroïn. Es zeigt durchaus das nämliche Verhalten wie das Benzenylamidoxim. Säuren und Alkalien nehmen das erstere gleich leicht auf, ohne eine Zersetzung zu bewirken. Das p-Homobenzenylamidoxim läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen wird p-Methylbenzonitril zurückgebildet. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_2O.HCl$, stellt farblose, bei 186 bis 187° schmelzende Prismen vor. Das *Natriumsalz*, $C_8H_9NaN_2O$, schied sich aus einer Auflösung äquivalenter Mengen Natriumäthylat und p-Homobenzenylamidoxim in absolutem Alkohol auf Zusatz von Aether als weifse Krystallmasse ab. Letztere wurde rasch ab-

[1]) Ber. 1886, 1487. — [2]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473.

gesaugt und im Vacuum getrocknet. Das Salz ist stark hygroskopisch und zerfällt an feuchter Luft in p-Homobenzenylamidoxim und Natriumhydrat. Aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer fällt p-Homobenzenylamidoxim das *Kupfersalz* als schmutzig dunkelgrünen Niederschlag aus. Das Filtrat von diesem giebt auf Zusatz von Ammoniak eine weitere Fällung eines *basischen Kupfersalzes.* — Die *p-Homobenzenylamidoximäther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=NOR, -NH_2]$, entstehen durch fünfstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung des obigen Natriumsalzes mit den betreffenden Halogenalkylen. Man verdampft, setzt verdünnte Alkalilauge hinzu und zieht mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des letzteren stellt die gewünschten Aether vor. Diese sieden unzersetzt, werden aus ihren Lösungen in Säuren durch Alkalien gefällt und von einem Ueberschusse an letzteren nicht wieder gelöst. Der *Methyläther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=NOCH_3, -NH_2]$, erscheint aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 85°, die von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Der in gleicher Weise umkrystallisirte *Aethyläther*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=NOC_2H_5, -NH_2]$, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 64° und von den Löslichkeitsverhältnissen des Methyläthers. — Bei langsamem Hinzufügen von Benzoylchlorid zu p-Homobenzenylamidoxim, unter Vermeidung einer starken Temperaturerhöhung, entsteht *Benzoyl-p-homobenzenylamidoxim*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=NO -COC_6H_5, -NH_2]$. Zur Abscheidung des letzteren läfst man das Rohproduct mit Wasser einen Tag lang in Berührung, wäscht mit Ammoniaklösung, löst in Alkohol und setzt vorsichtig Wasser hinzu. Das so als weifse, krystallinische Masse sich ergebende Benzoylderivat schmilzt nach dem Trocknen bei 173°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus spaltet der Körper Wasser ab und geht in *p-Homobenzenylazoximbenzenyl*, $(CH_3)_{[4]}C_6H_4C_{[1]} \equiv [=NO-C(C_6H_5)=N-]$, über. Dieses erscheint aus Alkohol auf geringem Wasserzusatz in langen, feinen, weifsen, bei 103° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in heifsem, nicht in kaltem Wasser, in Säuren und Alkalien. Der Körper ist für sich oder mit Wasserdampf unzersetzt destillirbar.

H. Wolff[1]) hat das *Phenylallenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CH{-}C{\equiv}[{=}N(OH),{-}NH_2]$, dargestellt. — Zimmtsäurenitril[2]), Hydroxylamin und Soda werden in äquivalenten Mengen und in wässerig-alkoholischer Flüssigkeit mehrere Tage in geschlossenem Gefäſse auf 60 bis 70° erhitzt. Sodann verjagt man den Alkohol im Vacuum, säuert mit Salzsäure an, schüttelt unverändertes Nitril mit Aether aus, verdunstet aus der wässerigen Lösung den aufgenommenen Aether im Vacuum und neutralisirt mit Soda. Das abgeschiedene Phenylallenylamidoxim wurde in möglichst wenig Alkalilauge gelöst, aus dem Filtrate durch Kohlensäure wieder gefällt, in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate ergab sich das reine Amidoxim in stäbchenförmigen, abgeschrägten, bei 93° schmelzenden Prismen, welche von heiſsem Wasser, schwer von kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aufgenommen werden. Der Körper liefert *Salze* mit Säuren und Alkalien. Wasser zersetzt das Amidoxim bei lange fortgesetztem Kochen. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}N_2O.HCl$, wird aus einer Lösung des Amidoxims in absolutem Aether durch Salzsäuregas gefällt. Aus der wässerigen Lösung resultirt es bei vorsichtigem Eindampfen in concentrisch gruppirten, flachen, unter Zersetzung bei 155° schmelzenden Prismen. Das *Chloroplatinat*, $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, in Alkohol löslichen Nadeln. — Aus der Lösung des Amidoxims in absolutem Aether fällt bei tropfenweisem Zusatze der ätherischen Lösung einer äquivalenten Menge Benzoylchlorid ein weiſser Niederschlag aus, der nach dem Extrahiren mit Aether und dem Waschen mit Wasser und verdünntem Ammoniak aus Alkohol in feinen, bei 160° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und *Benzoylphenylallenylamidoxim*, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NOCOC_6H_5{-}NH_2]$, ist. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Aether, nicht in kaltem Wasser und Alkalilaugen, kaum in Säuren. — Beim Kochen der Verbindung mit Wasser geht dieselbe sofort in *Phenylallenylazoxim-*

---

[1]) Ber. 1886, 1507. — [2]) JB. f. 1884, 486.

benzenyl, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NO{-}C(C_6H_5){=}N{-}]$, über, welches letztere auch beim Erhitzen des Benzoylphenylallenylamidoxims etwas über dessen Schmelzpunkt hinaus entsteht. Das Phenylallenylazoximbenzenyl löst sich weder in Säuren noch in Alkalilaugen. Es erscheint aus mäfsig verdünntem Alkohol in sehr feinen, weifsen, bei 102° schmelzenden Nadeln, die sich nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht in Benzol lösen und mit Wasserdampf nur schwer destilliren. — *Phenylallenylazoximäthenyl*, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NO{-}C(CH_3){=}N{-}]$, wird durch kurzes Erwärmen äquivalenter Mengen von Acetanhydrid und Phenylallenylamidoxim gebildet. Das mit Säure und Alkali behandelte Rohproduct löst man entweder in Alkohol und entfärbt mit Thierkohle oder man treibt die Verbindung mit Wasserdämpfen über. Das Phenylallenylazoximäthenyl löst sich etwas in Säuren und ist aus Essigsäure umkrystallisirbar. Sonst hat es die Löslichkeitsverhältnisse des Phenylallenylazoximbenzenyls. Die Substanz schmilzt bei 78° und läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. — Wenn man das Natriumsalz des Phenylallenylamidoxims in alkoholischer Lösung fünf Stunden lang mit Jodmethyl erwärmt und dann den Alkohol verjagt, so hinterbleibt *Phenylallenylamidoximmethyläther*, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NOCH_3,{-}NH_2]$. Zur Reinigung wird dieser in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Alkali gefällt, diese Operation mehrfach wiederholt und schliefslich der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die reine Substanz schmilzt bei 98°; sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, fast nicht in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Sie hat nur basische Eigenschaften. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich leicht. — Der analog erhaltene *Phenylallenylamidoximäthyläther*, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NOC_2H_5,{-}NH_2]$, schmilzt bei 83°. Seine Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse gleichen denjenigen des Methyläthers. — *Phenylallenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure*, $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}[{=}NO{-}C(CH_2{-}CH_2{-}CO_2H){=}N{-}]$, entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Bernsteinsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim. Man löst darauf in verdünnter Natronlauge, verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure,

löst in verdünntem Alkohol, kocht mit Thierkohle und läfst krystallisiren. Die resultirenden, langen, glänzenden, weifsen Prismen der Säure schmelzen bei 114° und lösen sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether, Benzol und heifsem Wasser, schwer in Ligroïn. Der saure Charakter ist ziemlich schwach ausgeprägt. Die Säure ist sehr beständig. Die *Salze* mit Alkalien und Ammoniak sind leicht in Wasser löslich. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{11}N_2O_3Ag$, ist ein weifser, pulveriger, in heifsem Wasser unter partieller Zersetzung etwas löslicher Niederschlag.

O. Jacoby's[1]) Abhandlung „über kohlenstoffreichere, aliphatische Verbindungen", welche vom *Caproamidoxim* und von Abkömmlingen des *Acetophenons*, *Zimmtsäuremethylketons* und *Benzils* handelte, hat anderwärts in diesem Jahresberichte[2]) Berücksichtigung gefunden.

G. Müller[3]) hat die aus dem *Benzenylamidoxim-p-carbonsäure-Aethyläther*[4]) durch Verseifen mit Alkalien hervorgehende *Benzenylamdoxim-p-carbonsäure*[4]), $(COOH)_{[1]}C_6H_4C_{[4]}\equiv[=N(OH), -NH_2]$, näher untersucht. Jener Aether löst sich in starker Kalilauge bei schwachem Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Essigsäure obige Säure, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich bei etwa 220° aufbläht und oberhalb 330° schmilzt. Um die Säure direct aus der p-Cyanbenzoësäure zu erhalten, behandelt man 1 Mol. der letzteren mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. kohlensaurem Natrium 18 Stunden lang in verdünnt-alkoholischer Lösung, verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert mit Essigsäure an und krystallisirt die Fällung wie oben um. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leichter in verdünntem Alkohol, kaum in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. In den verdünnten, wässerigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaures Zink und essigsaures Blei keine Niederschläge. Dagegen ruft schwefelsaures Kupfer eine grünlichblaue und salpetersaures

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 795 (Ausz.). — [2]) Dieser JB. S. 538 f. (Capramidoxim), und dieser JB.: Ketone (Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils). — [3]) Ber. 1886, 1491. — [4]) JB. f. 1885, 1483.

Silber eine weifse, in siedendem Wasser unlösliche Fällung hervor. — Die Säure giebt leicht *Azoximderivate. Benzenylazoximäthenyl-p-carbonsäure*, $(CO_2H)_{[1]}C_6H_4C_{[4]}\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$, bildet sich bei einstündigem Kochen von Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die durch viel Wasser gefällte und aus Benzol umkrystallisirte neue Säure schmilzt bei 218°, löst sich in heifsem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform. Die verdünnte, wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt nicht mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefelsaurem Zink, wohl aber mit schwefelsaurem Kupfer eine grünliche und mit salpetersaurem Silber sowie essigsaurem Blei eine weifse Fällung. — Müller bezeichnet die *Substitutionsderivate des Dibenzenylazoxims* [1]), in welchen die Substitution in der mit 2 Stickstoffatomen verbundenen Benzenylgruppe $(C_6H_5C\equiv)$ erfolgt ist, als *I. Substitutionsderivate* und diejenigen Abkömmlinge, in welchen die Substitution in der mit einem Sauerstoff- und einem Stickstoffatom verbundenen Benzenylgruppe stattgehabt hat, als II. Substitutionsderivate. — Erwärmt man die Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, bis die Masse klar fliefst, behandelt das in der Kälte erstarrte Product mit Natronlauge und säuert mit Salzsäure an, so fällt anscheinend die *Benzenylazoximbenzenyl-p-carbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-, -N=]\equiv CC_6H_5$, neben Benzoësäure aus. Die vollständige Trennung beider Säuren gelang seither nicht. — *Benzenylazoximpropenyl-p-benzenyl-ω-propenyldicarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-, -N=]\equiv C-CH_2-CH_2-CO_2H$ [2]), entsteht durch Schmelzen der Benzenylamidoxim-p-carbonsäure mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid. Sie ergiebt sich durch Lösen der Schmelze in Natronlauge und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure als weifses Krystallpulver. Sie ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, unlöslich in Benzol und Chloroform. In höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten,

---

[1]) JB. f. 1884, 496. — [2]) Wohl besser *p-Benzenylazoxim-ω-propenyldicarbonsäure* zu bezeichnen.

wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes erzeugt Kupfersulfat eine unlösliche blaue, essigsaures Blei eine unlösliche weiſse Fällung; schwefelsaures Zink und salpetersaures Silber rufen weiſse, in heiſsem Wasser leicht lösliche Niederschläge hervor. — Derselbe hat, von der *m-Amidobenzoësäure* ausgehend, auch die den obigen p-Derivaten entsprechenden Abkömmlinge der m-Reihe dargestellt. Um den *Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$, jener Säure zu erhalten, löst man diese in heiſsem Alkohol, sättigt mit Salzsäuregas und fällt mit Aether. Es resultirt derart das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2.HCl)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$, welches nach wiederholtem Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether bei 185° schmilzt. Der aus der wässerigen Lösung des Salzes durch Soda als Oel zum Theil abgeschiedene freie Aethyläther löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Aether und siedet bei 294°. Aus demselben läſst sich vermittelst der Sandmeyer'schen[1]) Reaction leicht der *m-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CN)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[3]}$, erhalten, welcher sich in viel heiſsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol löst. Er bildet feine, verfilzte, bei 48° schmelzende Nadeln. — Dieser Aether liefert bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin den *Benzenylamidoxim-m-carbonsäure-Aethyläther*, $(CO_2C_2H_5)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=N(OH), -NH_2]$. Man erhitzt je 1 Mol. jener beiden Körper mit $^1/_2$ Mol. kohlensaurem Natrium in verdünnt-alkoholischer Lösung einige Stunden auf 80 bis 100°, dampft ein und krystallisirt wiederholt aus Wasser um. Die so resultirenden Nadeln des Körpers schmelzen bei 118°, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Kalilauge verseift den Körper leicht. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Essigsäure die *Benzenylamidoxim-m-carbonsäure*, $(CO_2H)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=N(OH), -NH_2]$, aus. Diese löst sich in überschüssiger Essigsäure und kann aus Wasser umkrystallisirt werden. Sie entsteht auch bei 12 stündigem Erhitzen von m-Cyanbenzoësäure[2]) (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Soda (1 Mol.) in verdünnt-alkoholischer Lösung auf 80 bis 100°. Die neue Säure

---

[1]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — [2]) JB. f. 1885, 1473.

schmilzt bei 200°, löst sich in heifsem Wasser und Alkohol, schwer in Aether, fast nicht in Chloroform und Benzol. In den wässerigen Lösungen des Ammoniumsalzes erzeugen Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge, die sich in viel heifsem Wasser lösen, salpetersaures Silber und schwefelsaures Zink dagegen fast unlösliche Fällungen. — *Benzenylazoximäthenyl-m-carbonsäure*, $(CO_2H)_{[3]}C_6H_4C_{[1]}\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$, entsteht beim Erhitzen der Benzenylamidoxim-m-carbonsäure mit wenig Essigsäureanhydrid bis zur erfolgten Lösung. Beim Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser fällt die neue Verbindung als weifses, bei 217° schmelzendes, schwer in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches Krystallpulver aus. Die *Salze* mit Kupfer, Silber, Blei und Zink bilden in viel siedendem Wasser lösliche Niederschläge. — *Benzenylazoximpropenyl-m-benzenyl-ω-propenyldicarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-C(-CH_2-CH_2-CO_2H)=N-]$ [1]), wird durch Schmelzen der Benzenylamidoxim-m-carbonsäure mit 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid, Lösen des Rohproductes in Natronlauge und Uebersättigen mit Salzsäure gewonnen. Aus heifsem Wasser erscheint die neue Säure in Nadeln vom Schmelzpunkt 213°. Sie wird leicht von Alkohol und Aether, schwer von Chloroform, nicht von Benzol aufgenommen. Das Kupfer-, Silber- und Bleisalz bilden in viel heifsem Wasser lösliche Niederschläge. — *Benzenylazoximbenzenyl-m-carbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4C\equiv[=NO-C(C_6H_5)=N-]$, entsteht durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzenylamidoxim-m-carbonsäure, bis das Gemisch klar fliefst. Man löst nunmehr in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und verjagt die gleichzeitig abgeschiedene Benzoësäure mit Wasserdampf. Das so sich ergebende weifse Krystallpulver der neuen Säure schmilzt bei 218°, löst sich in Eisessig, Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Benzol und Chloroform. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Silbersalz ein weifser Niederschlag. — Müller hat, von der o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) ausgehend, auch versucht, zu den obigen analogen Derivaten der o-Reihe zu gelangen. Durch Lösen der o-Amido-

[1]) Wohl besser *m-Benzenylazoxim-ω-propenyldicarbonsäure*.

benzoësäure in absolutem Alkohol, Sättigen mit Salzäuregas und Zusatz von Aether ergab sich das *Chlorhydrat*, $C_6H_4(NH_2.HCl)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, des *o-Amidobenzoësäure-Aethyläthers*. Dasselbe bildete nach wiederholtem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether ein weifses, bei 150° schmelzendes Krystallpulver, welches sehr leicht Salzsäure abgiebt, z. B. schon beim Lösen in Wasser. Der aus der wässerigen Lösung dieses Salzes durch Soda als schweres Oel abgeschiedene *o-Amidobenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$, liefert mit Hülfe der Sandmeyer'schen [1]) Reaction *o-Cyanbenzoësäure-Aethyläther*, $C_6H_4(CN)_{[1]}(CO_2C_2H_5)_{[2]}$. Dieser bildet bei 70° schmelzende, schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösliche Nadeln. Hydroxylamin greift ihn nur langsam an. Erhitzt man ihn (1 Mol.) in verdünnt-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und kohlensaurem Natrium (1/2 Mol.) mehrere Tage lang auf 80 bis 100° und verdampft den Alkohol, so entsteht *Phtalimidoxim*, $C_6H_4{=}[-C_{[1]}(=NOH)-NH-CO_{[2]}-]$, welches aus dem zu erwartenden *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure-Aethyläther* durch Abspaltung von Alkohol hervorgegangen sein mufs. Um das Phtalimidoxim von unverändertem o-Cyanbenzoësäureäthyläther zu trennen, zieht man ersteres durch Alkalilauge aus und fällt es mit Salzsäure, oder man zieht den o-Cyanbenzoësäureäther mit einem Gemische gleicher Theile Benzol und Ligroïn aus. Das Phtalimidoxim löst sich in heifsem, verdünntem, sehr schwer in absolutem Alkohol, nicht in Benzol, Ligroïn und Salzsäure. Es erscheint aus verdünntem Alkohol in weifsen, bei 250° schmelzenden Nadeln. Bei einigem Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure geht es in *Phtalimid*, $C_6H_4{=}[-CO-NH-CO-]$, über. Letzteres liefert mit Hydroxylamin nicht wieder Phtalimidoxim. Dieses ist sehr beständig und geht durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge nicht in die *Benzenylamidoxim-o-carbonsäure* über.

W. Schweitzer [2]) beschreibt in einer „Zur Kenntnifs der *Safranine*" betitelten Abhandlung zwei isomere *Monoäthylsafranine*,

---

[1]) JB. f. 1884, 467; f. 1885, 1473. — [2]) Ber. 1886, 150.

$C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4$. Das eine derselben, das *α-Monoäthylsafranin*, erhält man durch Lösen von 10,4 g Aethyl-p-phenylendiamin und 12,7 g Anilin als Chlorhydrate in 700 ccm Wasser, Hinzufügen von etwas Eisessig, Erhitzen zum Kochen und allmählichen Zusatz einer Lösung von Kaliumdichromat, die im Liter 40 g des Salzes enthält. Dabei wurden von Zeit zu Zeit kleine Proben der Flüssigkeit auf Filtrirpapier mit einem Tropfen der Chromatlösung benetzt. Die Farbe der Flüssigkeit war anfangs blau und ging dann durch Grün in Rothviolett über. Eine rothe Färbung an den Rändern der Schale zeigt die Safraninbildung an. Nach Verbrauch von 400 ccm der Oxydationsflüssigkeit blieb eine Probe der Reactionsflüssigkeit beim Betupfen mit ersterer auf Papier unverändert. Nunmehr wurde mit Kalkmilch versetzt, die rothe Safraninlösung abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung eingedampft. Es ergab sich alsdann das *salzsaure α-Aethylsafranin* als metallglänzendes, blaugrünes Krystallpulver von grofser Hygroskopicität. Dasselbe löst sich mit schön rubinrother Farbe sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Die Lösungen besitzen bei reflectirtem Lichte eine sehr schöne, olivengrüne Fluorescenz, die durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure erhöht wird. Eine alkoholische Lösung des Salzes giebt mit Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschufs das schwer lösliche *Chloroplatinat*, $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 . HCl]_2 . PtCl_4$, in dunklen, kleinen Nädelchen mit schönem Metallglanz. Die aus dem Chlorhydrate durch Silberoxyd frei gemachte Base erschien aus Aether als nicht krystallisirende Masse, die in dünnen Lagen bei durchfallendem Lichte rubinroth, bei auffallendem cantharidengrün gefärbt erschien. Das Chlorhydrat liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die farblose Leukoverbindung. Diese löst sich, nach Zersetzen des Chlorzinndoppelsalzes durch überschüssige Natronlauge, mit grünlichgelber Farbe und schöner, grüner Fluorescenz in Aether. Die reine *Leukobase* und ihr salzsaures Salz liefsen sich nicht isoliren, da sie bei Berührung mit der Luft sich zurückoxydirten. Auch ein beständiges Platindoppelsalz der Leukobase war nicht darstellbar. Durch Umsetzung des salzsauren Salzes des α-Aethylsafranins mit salpeter-

saurem und schwefelsaurem Silber wurden das *Nitrat* und das *Sulfat* dargestellt. Ersteres stellte eine amorphe, im durchfallenden Lichte blauviolette, im reflectirten bronceglänzende, stark hygroskopische Masse vor. Das Sulfat war ein dunkelgrünes, cantharidenglänzendes Krystallpulver. Ein *Pikrat* der Base und ein *Chlorzinkdoppelsalz* des Chlorhydrats liefsen sich nicht in wohl charakterisirter Form erhalten. Das *α*-Aethylsafranin entsteht bei obigem Vorgange nach der Gleichung $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_5 + 2\,C_6H_5NH_2 + 4\,O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4\,H_2O$. — Das *β-Monoäthylsafranin* wurde durch Lösen von 10,8 g p-Phenylendiamin, 7,7 g Anilin und 12,3 g Aethylanilin in Form ihrer Chlorhydrate in 500 ccm Wasser und Oxydation in der Hitze nach Zusatz von Essigsäure dargestellt. Bei der in der oben beschriebenen Weise ausgeführten Oxydation waren 340 ccm einer Lösung von 60 g Kaliumdichromat im Liter erforderlich. Die Erscheinungen ähnelten dabei den oben angegebenen. Auch die Isolirung des *salzsauren Salzes* geschah wie früher. Dasselbe resultirte als amorphe, cantharidenglänzende, sehr stark hygroskopische Masse. Die Entstehung des *β*-Aethylsafranins erfolgt nach dem Schema $C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_5NH(C_2H_5) + C_6H_5NH_2 + 4\,O = C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 + 4\,H_2O$. Die Farbe der Lösungen des Chlorhydrats in Wasser und Alkohol ähnelt sehr derjenigen der Lösungen des salzsauren *α*-Aethylsafranins. Das *Chloroplatinat*, $[C_{18}H_{13}(C_2H_5)N_4 . HCl]_2 . PtCl_4$, des *β*-Aethylsafranins bildet ein dunkelviolettes, glänzendes Krystallpulver, welches sehr schwer löslich ist und wegen seiner Zersetzlichkeit durch reines Wasser mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden mufs. Die mit Hülfe von Silberoxyd aus dem Chlorhydrate abgeschiedene freie Base gleicht derjenigen des *α*-Aethylsafranins sehr. Auch die Leukobase verhält sich analog dem *α-Leukoäthylsafranin*. Ein charakteristisches *Pikrat* oder *Chlorzinkdoppelsalz* liefs sich auch von diesem Aethylsafranin nicht gewinnen. Das *Nitrat* ergab sich als dunkelgrüne krystallinische Masse. Das *Sulfat* glich demjenigen der *α*-Base. Dafs die beiden Aethylsafranine nicht identisch, sondern isomer sind, ergiebt sich aus der Verschiedenheit der Chloroplatinate und Nitrate. Auch auf der Faser unterscheiden sich die beiden Farb-

stoffe von einander. Werden sie unter gleichen Bedingungen im gebrochenen Seifenbade auf Seide ausgefärbt, so zeigt das α-Aethylsafranin ein gröfseres Färbevermögen als die β-Verbindung. Beide Färbungen werden nach dem Aviviren in essigsäurehaltigem Wasser hellviolett mit grofsem Glanze. α-Aethylsafranin färbt dunkler, mit blauem Stich, β-Aethylsafranin heller und gelblicher. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird durch beide Farbstoffe ziemlich in gleicher Weise schön rothviolett gefärbt.

M. Andresen [1]) erachtet, dafs *Safranin* und *Methylenblau* in innigster Beziehung zu einander stehen. — *Tetramethylsafranin* [2]), $C_6H_5N=[-C_6H_3N(CH_3)_2Cl, NC_6H_3N(CH_3)_2]$, und *Methylenblau*, $S=[-C_6H_3N(CH_3)_2Cl, NC_6H_3N(CH_3)_2]$, lösen sich beide mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Die Farbe der Flüssigkeiten geht beim Verdünnen in diejenige der rein wässerigen Lösungen über. Das Verhalten der *Farbstoffe* gegen Alkalien ist ein sehr ähnliches. Die Ausfärbungen auf Wolle sind in beiden Fällen sehr wenig lichtbeständig, nicht so diejenigen auf Baumwolle. Beide Farbstoffe lassen sich sehr schwer sulfoniren. Das Verhalten der *Leukoverbindungen* gegen Oxydationsmittel ist das gleiche. Sie gehen sehr leicht wieder in die Farbstoffe über. Bei der Reduction werden 2 Wasserstoffatome eingeführt. — Die nachstehenden Thatsachen sprechen für die Formel $C_6H_5N=[-C_6H_3NH . HCl, NC_6H_3NH_2]$ des *Safranins* [*Phenosafranin*, *Phenylensafranin* [3])]. Hält man bei der Oxydation die richtigen Bedingungen ein, so liefern 1 Mol. p-Phenylendiamin, 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. p-Toluidin [4]) fast die theoretische Ausbeute an Safranin. Dabei wird das *p-Toluidin* erst nach der Oxydation des p-Phenylendiamins mit dem o-Toluidin hinzugefügt. Ersetzt man das eine der Toluidine durch *Anilin* [5]), so ist die Ausbeute etwas geringer. Neben dem *Diamin* müssen zwei *Monoamine* zugegen sein. Werden die blauen Oxydations-

[1]) Ber. 1886, 2212. — [2]) *Tetramethylphenylensafranin*, JB. f. 1883, 722. — [3]) JB. f. 1883, 722, 1813. — [4]) JB. f. 1883, 722. — [5]) JB. f. 1883, 1812.

producte von 1 Mol. p-Phenylendiamin unter sonst gleichen Umständen mit 1 Mol. nur eines einzigen Monoamins behandelt, so resultiren nur geringe Mengen eines safraninartigen Körpers. Das zweite Monoamin mufs ein primäres sein. Dasselbe tritt unter Ausscheidung von 4 Atomen Wasserstoff ein. Aufser Anilin können als „zweites“ Monoamin auch o-, p-Toluidin und die *Xylidine* fungiren. Die beste Ausbeute an Safranin erhält man mit p-Toluidin. Das in Anwendung kommende *p-Diamin* kann eine Amingruppe mit zwei Alkylen enthalten [1]), ebenso das „erste“ Monoamin [1]). Es ergeben sich in beiden Fällen gute Ausbeuten an *zweifach* resp. *vierfach alkylirten Safraninen*. Das *Tetramethylsafranin* (*Tetramethylphenylensafranin* [2]) ist nicht diazotirbar. Die beiden *Dimethylsafranine* [3]) enthalten je eine diazotirbare Amidogruppe. Die *Diazoverbindungen* lassen sich mit je 1 Mol. der Naphtole oder Naphtolsulfosäuren zu gut charakterisirten, grünblauen *Azofarbstoffen* combiniren. Im *Phenosafranin* [4]) wird in wässeriger Lösung, auch bei Anwendung von 2 Mol salpetriger Säure, nur eine Amidogruppe diazotirt. Die entstehende *Diazoverbindung* vereinigt sich mit nur 1 Mol. Naphtol. Als nach der Vorschrift von Nietzki [4]) zur Darstellung der *Didiazoverbindung* des Phenosafranins die Lösung des letzteren in concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser verdünnt wurde, dafs ihre Farbe aus Grün in Blau überging, und 2 Mol. salpetrige Säure hinzugebracht wurden, nahm das grüne Reactionsproduct nur 1 Mol. Naphtol auf. Es war also nur eine einzige Amidogruppe diazotirt worden. Indessen hatte der gewonnene Azokörper andere Eigenschaften als der in wässeriger Lösung bereitete und dann mit Naphtol combinirte. Das *Diäthylsafranin* [5]), $C_6H_5N=[-C_6H_3N(C_2H_5)_2Cl, NC_6H_3NH_2]$, kann nach Nietzki [5]) in eine Monoacetylverbindung verwandelt werden. Das *Phenosafranin*, $C_6H_5N=[-C_6H_3NH.HCl, NC_6H_3NH_2]$, kann hingegen zwei Acetyl-

[1]) JB. f. 1883, 1812. — [2]) Daselbst S. 722. — [3]) Daselbst (*Dimethylphenylensafranin*); ferner dieser JB. S. 1119. — [4]) JB. f. 1883, 1813. — [5]) JB. f. 1883, 1813.

gruppen aufnehmen [1]). Aus dem Diacetylphenosafranin läfst sich, im Gegensatze zum Phenosafranin, das Chlor durch verdünnte Alkalien leicht abspalten. — Das zweite, am Aufbau des Safranins betheiligte Monoamin scheint in die o-Position zu dem die Kerne verbindenden Stickstoffatome einzugreifen. Da die durch gemeinschaftliche Oxydation von *p*- mit *m*-*Diaminen* dargestellten blauen *Producte* (Toluylenblau [2]), welche bei der Oxydation für sich einen Safraninkörper liefern, nur dann glatt entstehen, wenn das m-Diamin eine freie p-Stellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so legt Andresen der *Leukoverbindung* des blauen Oxydationsproductes von *Dimethyl-p-phenylendiamin* und *m-Phenylendiamin* die Constitution $N_{[5]}(CH_3)_2C_6H_4-_{[2]}NH_{[6]}-C_6H_3(NH_{2[3]}, NH_{2[5]})$ bei. Bei der Oxydation liefert diese Verbindung das zugehörige *Safranin*, $(CH_3)_2N_{[5]}C_6H_3=[-_{[2]}NH_{[6]}-, -_{[3]}NH_{[5]}-]=C_6H_2(CH_3)_{[2]}(NH_2)_{[3]}$.

A. Bernthsen [3]) erörterte weiter [4]) die Constitution der *Safranine* als *Phenazinderivate*. Seine Ansichten stimmen im Wesentlichen zu denjenigen von Andresen [5]). Die *Leukoverbindung* des *Phenosafranins* ist ein *Diamidoderivat* des in einer Imidogruppe phenylirten *Hydrophenazins*, $C_6H_4=[-NH-,-N(C_6H_5)-]=C_6H_4$. — Der einfachste Vertreter der Safraningruppe ist das *Phenosafranin* [6]), $C_{18}H_{14}N_4.HCl$, dessen Trimethylderivat das gewöhnliche Safranin, $C_{21}H_{20}N_4.HCl$, ist. Das Phenosafranin leitet sich vom *einfachsten Toluylenroth* (*Diamidophenazin*), $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$, durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms in letzterem durch Phenyl ab. Dafs diese Phenylgruppe an dasjenige Stickstoffatom tritt, welches die „zweimalige" Verbindung der beiden anderen Benzolreste vermittelt, läfst sich aus den Untersuchungen von Nietzki [7]) über die Safraninbildung folgern, namentlich aus dem Umstande, dafs die Indamine Zwischenproducte bei der Safraninbildung sind. Die *Leukoverbindung*

---

[1]) JB. f. 1883, 1813. — [2]) JB. f. 1879, 1174. — [3]) Ber. 1886, 2690. — [4]) Dieser JB. S. 1067 (Bernthsen und Schweitzer, Phenazin als *Muttersubstanz von Farbstoffen*). — [5]) Dieser JB., vorstehende Abhandlung. — [6]) JB. f. 1883, 1813. — [7]) JB. f. 1883, 1812.

des *Phenosafranins* entsteht nach Nietzki durch Oxydation von 1 Mol. *p-Diamidodiphenylamin*[1] (*Leukoïndamin*) und Anilin. Bernthsen drückt diesen Procefs durch folgende Gleichung aus: $NH_2C_6H_4-NH-C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2 - 4H = (NH_2)C_6H_3=[-NH-, -N(C_6H_5)-]=C_6H_3(NH_2)$ (*Leukophenosafranin*). Dieser Auffassung entspricht die Beobachtung Nietzki's, dafs nur primäre Amine mit dem Leukoïndamin Safranine erzeugen. Die gewöhnliche *Safraninbildung* durch gemeinschaftliche Oxydation von 1 Mol. *p-Diamin* mit 2 Mol. *Monoamin* geht nach folgender Gleichung vor sich, z. B. $(NH_2)C_6H_4-NH_2 + 2C_6H_5NH_2 - 6H = NH_2C_6H_3 =[-NH-, -N(C_6H_5)-]=C_6H_3NH_2$ (*Leukophenosafranin*). Diese Anschauung erklärt auch, warum nach Nietzki (a. a. O.) in einem der beiden Monamine die p-Stelle zur Amidogruppe nicht besetzt sein darf, jenes Monamin aber nicht primär zu sein braucht. Sie trägt ferner den zwei Amidogruppen im Safranin Rechnung. Zufolge dieser Theorie der Safraninbildung müfsten die beiden, aus *p-Aethylphenylendiamin* mit Anilin und aus *p-Phenylendiamin*, Anilin und *Monoäthylanilin* erhaltenen *Monoäthylsafranine*, welche W. Schweitzer[2]) für isomer hält, identisch sein. Ebenso müfsten sich die beiden *Diäthylsafranine* verhalten, welche aus *Diäthyl-p-phenylendiamin* mit Anilin und aus p-Phenylendiamin mit Anilin und *Diäthylanilin* hervorgehen und nach Nietzki (a. a. O.) nicht identisch sind. — Wie das Toluylenroth hat auch das *Leukophenosafranin* grofse Analogie mit den *Farbstoffen* der *Methylenblaugruppe*. Ersteres, $NH=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5) -(NH_2)C_6H_3-]$, entsteht aus p-Diamidodiphenylamin durch Erwärmen in wässeriger Lösung mit Anilin, *Leukothionin* (die Leukobase des Lauth'schen Violett's), $NH=[-C_6H_3(NH_2)-S-(NH_2)C_6H_3-]$, durch Erhitzen der festen Base mit Schwefel. — Für das, nach Nietzki 2 Atome Wasserstoff weniger als die Leukoverbindung enthaltende Phenosafranin resp. für dessen *Chlorhydrat* sind die beiden folgenden Formeln möglich: $N=[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-(NH . HCl)C_6H_3-]$ und $N=[-C_6H_3(NH_2)-,-C_6H_3(NH_2)-]=N(C_6H_5)Cl$.

---

[1]) JB. f. 1883, 1812. — [2]) Dieser JB. S. 1111.

O. N. Witt's [1]) Ansicht über die Constitution der *Safranine* weicht zum Theil erheblich von derjenigen von Andresen [2]) und Bernthsen [3]) ab, welche für das *Chlorhydrat* des *Phenosafranins* die Formeln $C_6H_5N=[-C_6H_3(NH_2Cl)-N-C_6H_3(NH_2)-]$ resp. $N=[-C_6H_3(NH_2)-,-C_6H_3(NH_2)-]=N(C_6H_5)Cl$ — *Diamidophenylazoniumchlorid* — aufstellten. Keine dieser beiden Formeln erklärt die Existenzfähigkeit [4]) isomerer Dialkylsafranine. Witt drückt die Constitution der *Leukobase* des *Phenosafranins* durch die folgende asymmetrische Formel aus: $N\equiv[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}-_{[2]}NH-_{[1]}C_6H_{4[2]}]=N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$. Die hieraus abzuleitende Formel des salzsauren *Phenosafranins* ist diejenige eines *Diamidophenazoniumchlorides.* Sie unterscheidet sich von Bernthsen's obiger Formel nur durch die Stellung der Amidogruppen, wie sich aus einer Vergleichung der betreffenden beiden Formeln $N=[-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]},-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[4]}-]=_{[2]}N(Cl)(C_6H_5)$ (Bernthsen), resp. $N=[-C_6H_5,-_{[1]}C_6H_3(NH_2)_{[3]}-]=_{[2]}N_{[1]}C_6H_4(NH_2)_{[4]}$ (Witt) ergiebt. Die letztere Formel erklärt die Existenz isomerer *Mono-* [5]) und *Dialkylsafranine.* Nach Witt ist die Aehnlichkeit des Safranins mit dem *Methylenblau* nicht so grofs, wie Andresen (a. a. O.) und Bernthsen (a. a. O.) angaben.

R. Nietzki [6]) behandelte die Geschichte der *Safraninfarbstoffe.* Aus Seinen früheren [7]) Untersuchungen ging hervor, dafs höchst wahrscheinlich das Safranin zwei Amidogruppen enthalte, sowie ferner eine sehr stark basische Stickstoffgruppe, die weder diazotirbar noch acetylirbar sei, also tertiär oder quaternär gebunden sein müsse. Ferner hatten jene Untersuchungen einen nahen Zusammenhang der Safranine mit den amidirten Diphenylaminen gezeigt und Beziehungen zum Triphenylamin wahrscheinlich gemacht. Derselbe versuchte jetzt, die eigentliche Muttersubstanz der Safranine durch Ersatz der Amidogruppen im *Pheno-*

---

[1]) Ber. 1886, 3121. — [2]) Dieser JB. S. 1113. — [3]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [4]) Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (zwei Diäthylsafranine); dieser JB., die nachfolgende Abhandlung. — [5]) Vgl. Schweitzer, diesen JB. S. 1111. — [6]) Ber. 1886, 3017. — [7]) JB. f. 1883, 1812 ff.

safranin, $C_{18}H_{14}N_4$ [1]), mittelst Wasserstoff darzustellen. Die eine Amidogruppe liefs sich sehr leicht durch Kochen des Farbstoffes mit Alkohol, Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natrium eliminiren. Das sehr schwer zu reinigende *Reactionsproduct* giebt ein schön krystallisirendes *Chlorzinkdoppelsalz*. Die Analysen des *Jodides*, *Chloroplatinates* und *Acetylderivates* ergeben für das Product die Formel $C_{18}H_{13}N_3$. Dieser *Farbstoff* färbt bläulicher als das Phenosafranin. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun, und geht die Farbe beim Verdünnen mit Wasser successive durch Grün in Roth über, ohne dafs eine blaue Zwischenfarbe auftritt. Die ätherische Lösung der *Base* dieses Farbstoffes ist roth gefärbt. Das violette *Monoacetylderivat* liefert mit Säuren schön krystallisirende gelbe Salze. — Das Bindschedler'sche [2]) *Dimethylsafranin* giebt einen Körper von sehr ähnlichen Charakteren, welcher sich zu Säuren ganz analog verhält. Vermuthlich hat derselbe die Formel $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$. — Die zweite Amidogruppe des Phenosafranins läfst sich viel schwerer als die erste entfernen. Die obige Verbindung $C_{18}H_{13}N_3$ ist nur in sehr stark saurer Lösung diazotirbar. Die entstehende *Diazoverbindung* ist sehr zersetzlich. Ihre saure Lösung ist gelbbraun gefärbt. Die durch Zersetzung des Diazokörpers mit Alkohol resultirende *Base* ist rothviolett und giebt mit verdünnten Säuren bräunlichgelbe *Salze*. Die Lösungen in concentrirten Säuren haben die gleiche Farbe. Der Körper zeigt genau die Reactionen der acetylirten Safranine [3]). Es scheint danach für die Farbe der Safraninkörper gleichgültig zu sein, ob acetylirte Amidogruppen oder keine Amidogruppen vorhanden sind. Dies ergiebt sich ferner auch für das Dimethylsafranin [4]). Die alkoholische Lösung des letzteren fluorescirt. Sein *Acetylderivat* bildet violette *Salze*, wie die obige *Verbindung* $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$. Die alkoholischen Lösungen der beiderseitigen Salze fluoresciren nicht. Die von

[1]) JB. f. 1883, 1813. — [2]) JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*). — [3]) Siehe Nietzki, JB. f. 1883, 1813 (Diacetylphenosafranin). — [4]) JB. f. 1883, 722 (Dimethylphenylensafranin).

Andresen[1]) und Bernthsen[2]) für das *einfachste Safranin* aufgestellten Constitutionsformeln $N{=}[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$ und $(C_6H_5, Cl)N{=}[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_3(NH_2)-]$ entbehren noch des sicheren Beweises und es stehen denselben manche Thatsachen entgegen. Beispielsweise sprechen gegen die zweite Formel die beziehungsweisen Verschiedenheiten zwischen den beiden isomeren Diäthyl-[3]) und Monoäthylsafraninen[4]). Auf ähnliche Weise, wie diese vier Körper erhalten worden waren, ist nun Nietzki zu zwei isomeren *Dimethylsafraninen* gelangt, welche auffallende Unterschiede im Habitus der Krystalle und in der Löslichkeit aller ihrer *Salze* zeigten. Die erste Formel (Andresen) läfst zwei isomere *Diäthylsafranine* zu, nämlich $N{=}[-C_6H_3(NR_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3NH-]$ und $N{=}[-C_6H_3(NH_2)-N(C_6H_5)-C_6H_3-NR_2(Cl)-]$. Die zweite Formel läfst eine Diazoverbindung zu, die erste aber nicht wohl. Trotzdem lassen sich beide Diäthylsafranine diazotiren. Sie liefern schön blaue, zweisäurige *Diazoverbindungen*. Auch die Entstehung einer Tetrazoverbindung[5]) aus dem Phenosafranin spricht gegen die obige Formel für das letztere von Andresen. — Derselbe[6]) besprach weiter die Constitution der *Safranine*. Auf Seine Veranlassung hat O. Lehmann die *Nitrate* der beiden isomeren *Dimethylsafranine*[7]) krystallographisch untersucht. Das Nitrat des aus p-Phenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin bereiteten Dimethylsafranins krystallisirt auf dem Objectträger aus heifsem Wasser in schmalen, braunen Blättchen mit abgerundeten Umrissen, deren Auslöschungsrichtung der Längsrichtung parallel ist. Um die Krystalle bildet sich ein Hof. Das Nitrat des Dimethylsafranins (aus Dimethyl-p-phenylendiamin und Anilin) von Bindschedler[8]) scheidet sich unter gleichen Erscheinungen in plattgedrückten braunen Nadeln aus, deren eine Auslöschungsrichtung

---

[1]) Dieser JB. S. 1113. — [2]) Dieser JB. S. 1115. — [3]) JB. f. 1883, 1813. — [4]) Schweitzer, dieser JB. S. 1111. — [5]) JB. f. 1883, 1813 (*zweimal diazotirtes Phenosafranin*). — [6]) Ber. 1886, 3163. — [7]) Siehe die vorstehende Abhandlung. — [8]) JB. f. 1883, 722 (*Dimethylphenylensafranin*).

ebenfalls der Längsrichtung parallel ist. Die Umrisse sind auch hier nicht scharf ausgebildet. Aus einer gemeinsamen Lösung scheiden sich die beiden Nitrate völlig getrennt von einander und gleichzeitig aus. Derselbe hat die sechs isomeren *Xylidine*[1]) mit *p-Diamidodiphenylamin* zusammen oxydirt, um zu erfahren, ob dabei *Safraninbildung* erfolge. Das Xylidin, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,3]}$, ergab Spuren Safranin. Die Xylidine, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,6]}$, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,5]}$ und $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[3,5]}$, lieferten kein Safranin, ebensowenig das *Mesidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[2,4,6]}$, und das *Isocumidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[3,4,5]}$. Dagegen gaben die Xylidine, $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[3,4]}$ und $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{2[2,4]}$, sowie das *Pseudocumidin*, $C_6H_2(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{3[2,4,5]}$, Safranine. Nach diesen Versuchen liefern Basen, in welchen die beiden o-Stellungen zur Amidogruppe besetzt sind, kein Safranin, ebensowenig aber auch einige der anderen Basen. Nietzki neigt sich der unsymmetrischen Formel $(NH_2)C_6H_4N(Cl)\equiv[-C_6H_3(NH_2)-N-C_6H_4-]$ von Witt[2]) für das *Phenosafranin* zu. — A. Bernthsen[3]) machte einige Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung Nietzki's.

O. N. Witt[4]) berichtete über die *Eurhodine* und Laurent's[5]) *Naphtase*. — Nach Desselben[6]) Untersuchungen tritt bei der Ueberführung der Piria'schen[7]) *Naphtionsäure* [$\alpha_1\alpha_2$-*Naphtylaminsulfosäure*[8])] in Azofarbstoffe die substituirende Azogruppe in die β-Stellung ein. In Folge dessen entsteht bekanntlich[6]) bei der Reduction dieser Farbstoffe eine *Sulfosäure* des *o-Naphtylendiamins*, welche bei der Behandlung mit *Phenanthrenchinon* glatt in die *Sulfosäure* des *Diphenylennaphtazins* [*Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure*[9])] übergeht. Letztere Sulfosäure läſst sich nun sehr leicht und glatt durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in das seither noch unbekannte *Eurhodol*, $C_{24}H_{14}N_2O$,

1) JB. f. 1885, 887 ff. — 2) Dieser JB. S. 1117. — 3) Ber. 1886, 3258 [1]. — 4) Daselbst 2791. — 5) Ann. Chem. Pharm. 59, 384; JB. f. 1885, 1071. — 6) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths). — 7) JB. f. 1850, 501. — 8) JB. f. 1874, 719; f. 1876, 676. — 9) Witt bezeichnet die Körper dieser Classe von jetzt ab als „*Azine*“.

überführen. Zu dem Ende wird das früher[1]) beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Sulfosäure (welches am zerstreuten Tageslichte roth wird), in einer Silberschale mit so viel concentrirter Kalilauge und festem Aetzkali versetzt, dafs nach Auflösung des letzteren und Verjagen des überschüssigen Wassers ein steifer gelber Brei entsteht, und dieser so lange erhitzt, bis die Farbe plötzlich in ein reines Zinnoberroth übergeht. Man verdünnt die Schmelze mäfsig mit Wasser und trägt in überschüssige Salzsäure ein. Es scheidet sich dann das *salzsaure Eurhodol* als zinnoberrothes Pulver ab. Das freie Eurhodol, welches in allen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, kann in folgender Weise krystallisirt erhalten werden. Das Chlorhydrat löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in siedendem Phenol. Wird nun diese, auf etwa 100° abgekühlte Lösung mit sehr schwach anilinhaltigem, kochendem Alkohol versetzt, so wird die Lösung gelb und es scheidet sich das freie Eurhodol in feinen, seideglänzenden Nadeln ab. Die Constitution des Körpers ist nach Witt die folgende:

N OH

N

Die Substanz ist unter theilweiser Verkohlung sublimirbar. In siedender rauchender Salpetersäure löst sie sich unter Erzeugung eines *Nitroderivates*. Die Lösung des Eurhodols in concentrirter Schwefelsäure ist äusserst intensiv und rein blau gefärbt. Wahrscheinlich entsteht dabei das *saure Sulfat*. Bei Zusatz von sehr wenig Wasser geht die blaue Farbe plötzlich in ein prachtvolles Carminroth über, indem sich das *neutrale Sulfat* bildet, welches sich in feinen Kryställchen abscheidet. Beim Erhitzen obiger blauen Lösung geht die Farbe durch Violett in Roth und dann rasch in Gelb über, indem eine *Sulfosäure* entsteht, die Wolle schwefelgelb färbt. Eine andere Sulfosäure — wahrscheinlich eine *Monosulfosäure* — bildet sich durch Erwärmen des Eurhodols mit rauchender

[1]) Dieser JB.: Sulfosäuren der aromatischen Reihe (zur Const. der Naphtionsäure und des Congoroths).

Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei eine rein violette Lösung resultirt. Auf Zusatz von Wasser und Natriumacetat fällt das *saure Natriumsalz* dieser Säure als gelatinöser rother Niederschlag aus. Das Eurhodol wird beim Reiben stark elektrisch. — Wird die oben erwähnte *Sulfosäure* des *o-Naphtylendiamins* statt mit Phenanthrenchinon, mit *β-Naphtochinon* behandelt, so entsteht in schlechter Ausbeute *α-β-Naphtazinsulfosäure.* Diese giebt beim Schmelzen mit Aetzkali ein dem obigen ähnliches *Eurhodol*, welches nicht weiter untersucht wurde. — Das diesen Substanzen zu Grunde liegende *α-β-Naphtazin* ist identisch mit Laurent's[1]) *Naphtase*, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als seither angenommen wurde. Die Naphtase besitzt deutlich basische Eigenschaften, die bisher übersehen worden waren. Aus ihrer violetten Lösung[2]) in concentrirter Schwefelsäure wird nämlich die Naphtase nicht sofort abgeschieden, sondern es entsteht zunächst eine intensiv orangegelbe Lösung, welche erst bei weiterem Zusatze von Wasser gefällt wird. Zur Darstellung der *Naphtase* (*α-β-Naphtazin*) versetzte Witt eine Lösung von 4,6 g reinem *salzsaurem o-Naphtylendiamin* (dargestellt durch Reduction von Phenylazo-*β*-naphtylamin) in möglichst wenig heifsem Wasser, nach dem Erkalten, mit 5 g krystallisirtem essigsaurem Natrium und 50 ccm Eisessig, kühlte in einer Kältemischung ab und fügte eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 3,2 g *β-Naphtochinon* in 50 ccm Eisessig hinzu. Es schied sich beim Stehen die Naphtase in schwarzbraunen Krystallen ab, die durch Waschen mit heifsem Alkohol und Sublimiren oder Destilliren gereinigt wurden. Um den Körper krystallisirt zu erhalten, löst man ihn in siedendem Naphtalin, läfst erkalten und kocht mit Alkohol oder Benzol aus, wodurch sich das *α-β*-Naphtazin in schönen, gelben, bei 275° schmelzenden Nadeln ergiebt. Die Verbindung löst sich sehr wenig in Alkohol, Benzol und Eisessig, mit schwacher violetter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **59**, 384; siehe Nietzki u. Goll, JB. f. 1885, 1071. — [2]) JB. f. 1885, 1072.

Fluorescenz, reichlicher in Phenol und Anilin. Die Ausbeuten an *α-β*-Naphtazin (Naphtase) bei obigem Verfahren waren nicht befriedigend. Die Eigenschaften der Verbindung stimmten völlig zu denjenigen der nach Dörr's[1]) Angaben aus *α*-Nitronaphtalin dargestellten Naphtase.

J. Mauthner und W. Suida[2]) haben aus Derivaten des *Anilins* und *o-Toluidins Indol*, C_8H_7N, zu erhalten gesucht. Anscheinend entstanden Spuren des letzteren bei der Destillation mit Zinkstaub aus *Phenylglycocoll*, dessen Aether und Amiden, etwas gröfsere Mengen aus dem Anilid, ferner aus *Tartranilid* und *Succinanilid.* Viel günstigere Resultate lieferten *Acetyl-o-toluidin*, *Polyform-o-toluid*, *o-Tolylglycocoll* und ferner die folgenden neuen o-Toluidinderivate: *Aethylenditolyldiamin*, *Diäthylenditolyldiamin*, *Oxal-o-toluid* und *Oxal-o-toluidsäure.* — Um *Aethylenditolyldiamin*, $C_{16}H_{20}N_2$, zu erhalten, wurde o-Toluidin (2 Mol.) mit Aethylenbromid (1 Mol.) bis zum Aufhören der Reaction erhitzt, das Product mit Kalilauge behandelt, mit Aether aufgenommen und der Auszug verdunstet. Der in Alkohol leichter lösliche Theil des Rückstandes gab durch Fällen mit Schwefelsäure das *Sulfat*, $C_{16}H_{20}N_2 . H_2SO_4$. Das aus diesem wieder abgeschiedene Aethylenditolyldiamin erscheint aus heifsem, verdünntem Alkohol in Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Die aus Ligroïn gewonnenen grofsen, rhombischen Tafeln schmelzen bei 75 bis 76°. Concentrirte Salpetersäure löst mit tiefpurpurrother Farbe. Die *Nitrosoverbindung* scheidet sich aus salzsaurer Lösung ölig ab. Eisenchlorid giebt in der Wärme eine tiefbraune Färbung. Das aus salzsaurer Lösung ausgefällte *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{20}N_2 . 2HCl . PtCl_4$, ist hellgelb. — Der beim Ausziehen der vorigen Base aus dem Reactionsproducte von o-Toluidin und Aethylenbromid u. s. w. mit Alkohol hinterbleibende Körper ist *Diäthylenditolyldiamin*, $C_{18}H_{22}N_2$. Das Product erscheint aus kochendem Alkohol in farblosen, bei 170 bis 171° schmelzenden

---

[1]) JB. f. 1870, 561. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 230; Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 93.

Nadeln. Das *Chloroplatinat* fällt aus salzsaurer Flüssigkeit als hellgelber, unlöslicher Niederschlag aus. Mit salpetrigsaurem Natrium giebt die salzsaure Lösung der Base keine Fällung. Salpetersäure erzeugt keine Rothfärbung, ebensowenig Eisenchlorid eine Braunfärbung. — Um *Oxal-o-toluid*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, zu gewinnen, erhitzt man o-Toluidin (20 g) mit Oxalsäureäthyläther (13,6 g), giefst in verdünnte Salzsäure, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus heifsem Alkohol um. Die sich ergebenden weifsen Schuppen schmelzen bei 188 bis 190°. Der Körper gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Oxalanilide. — Zur Darstellung der *Oxal-o-toluidsäure*, $C_9H_9NO_3$, wird äthyloxalsaures Kalium (30 g) mit o-Toluidin (25 ccm) auf 180 bis 190° erhitzt, bis die Reaction aufhört und die Masse wieder fest geworden ist. Man löst sodann in Wasser, fällt das Filtrat mit Schwefelsäure und krystallisirt die krystallinisch ausfallende Säure zwei- bis dreimal aus heifsem Wasser um. Die sich ergebenden feinen, farblosen Nadeln enthalten 1 Mol. Krystallwasser. Die Säure löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform, nicht in Petroleumäther. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 136 bis 137° unter Zersetzung, zersetzt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 100 bis 110°. Die wasserfreie Säure hat keinen festen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen der Säure über freiem Feuer destillirt o-Toluidin über. Letzteres scheidet sich auch beim Erhitzen der Lösung in concentrirter Kalilauge aus. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Oxal-o-toluidsäure in der Kälte auf und läfst beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen. Die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist roth. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Das *Kaliumsalz* erscheint aus verdünntem Alkohol in feinen, seideglänzenden, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Baryum- und Calciumsalzen weifse, mit Eisenoxydsalzen gelbe, mit Kupfersalzen weifse oder grüne Niederschläge. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_8NO_3)_2Ca$, wird aus der Lösung der freien Säure in farblosen, schwer löslichen Nadeln gewonnen. Das in analoger Weise erhaltene *Baryumsalz*,

$(C_9H_8NO_3)_2Ba.H_2O$, stellt farblose, auch in heifsem Wasser schwer lösliche Nadeln vor. Das in gleicher Weise gewonnene *Silbersalz*, $C_9H_8NO_3Ag$, bildet schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen, die sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren lassen. Eine Lösung der freien Säure giebt mit Eisenoxydsalzen einen tief orangefarbigen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die so erhaltene Lösung wird beim Erwärmen tief rothbraun und giebt starken Chinongeruch. Kupfersulfat erzeugt in der Lösung der Säure eine bläulichweifse, essigsaures Kupfer eine gelbgrüne Fällung. Quecksilberchlorid liefert weder mit der Säure, noch auch mit ihrem Kaliumsalze einen Niederschlag. Um aus dieser Säure *Indol* zu gewinnen, unterwirft man am besten das Baryumsalz der trockenen Destillation. Beim Behandeln des theilweise erstarrten Destillates mit Aether bleibt *Di-o-tolylharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2O$ vom Schmelzpunkt 247 bis 248°[1]) zurück. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, erstere sodann verdunstet und das hinterbleibende Oel in Benzollösung mit Pikrinsäure versetzt. Beim Hinzufügen von Petroleumäther schied sich die *Pikrinsäureverbindung* des Indols in dunkelrothen Nadeln ab. Beim Umkrystallisiren der letzteren aus wenig heifsem Benzol hinterblieb in beträchtlicher Menge eine noch näher zu untersuchende, gelbe, aus Alkohol in schönen Prismen krystallisirende *Verbindung*. Aus der Pikrinsäureverbindung des Indols wurde letzteres durch Uebergiefsen mit Ammoniak, Destilliren mit Wasserdampf und Umkrystallisiren der aus dem Destillate sich abscheidenden farblosen Blätter aus Wasser rein erhalten (Schmelzpunkt 51 bis 52°).

Nach A. Pictet[2]) ist das von Etard[3]) aus *Benzyliden-o-toluidin* beim Durchleiten durch glühende Röhren erhaltene *Methylphenanthridin*, $C_{14}H_{11}N$, ein *Phenylindol*, und zwar das α-Derivat, C_6H_4=[–CH=,–NH–]≡C(C_6H_5). Das *α-Phenylindol* läfst sich auch in folgender Weise darstellen. Das nach der Methode von Gräbe und Bungener[4]) in fast theoretischer

---

[1]) JB. f. 1879, 349, 351. — [2]) Ber. 1886, 1063. — [3]) JB. f. 1882, 534. — [4]) JB. f. 1879, 561.

Ausbeute zu gewinnende *Desoxybenzoïn* wird unter Kühlung mit Eis in vier Theilen rauchender Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit in Wasser gegossen, der ölige Niederschlag mit Aether ausgezogen, welcher ein weifses, noch zu untersuchendes *Pulver* ungelöst läfst, die Aetherlösung verdunstet, das resultirende, gröfstentheils aus *o-Mononitrodesoxybenzoïn*, $C_6H_4(NO_2)CH_2-CO-C_6H_5$, bestehende Oel mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt, nach Auflösen der Reaction das Ganze mit Aether extrahirt, die Aetherlösung zunächst mit Salzsäure ausgeschüttelt und dann abdestillirt. Dabei hinterblieb das α-Phenylindol, welches aus dem unbeständigen *o-Monoamidodesoxybenzoïn*, $C_6H_4(NH_2)CH_2-CO-C_6H_5$, durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen war. Ein Acetylderivat des α-Phenylindols liefs sich seither nicht erhalten. — Um das α-Phenylindol aus *Benzyliden-o-toluidin* (Siedepunkt 316,5°, Thermometer ganz im Dampf, 723 mm Druck) zu gewinnen, leitet man letzteres durch eine schwach rothglühende Glasröhre und destillirt das Product fractionirt. Zuerst gehen Toluol und Benzonitril über, dann folgt eine aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisirende *Verbindung* in geringer Menge und schliefslich steigt das Thermometer rasch über 300° hinaus. Alles jetzt Destillirende wird in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem das α-Phenylindol (30 Proc. der theoretischen Menge) in farblosen Blättchen krystallisirt. In der Mutterlauge hinterbleibt ein noch nicht untersuchtes *Oel*. — *Benzyliden-p-toluidin*, welches bei 326° siedet (Thermometer ganz im Dampf, 723 mm Druck) liefert bei gleicher Behandlung kein dem Phenylindol entsprechendes Derivat. — Das α-Phenylindol krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, bei 187° schmelzenden, oberhalb 360° siedenden und leicht sublimirenden Blättchen. Es verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in heifsem, kaum in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Sein Geruch erinnert an den des Indols, ist aber aromatischer. Die alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv violett. Das *Pikrat* ist roth, unbeständig.

Das α-Phenylindol löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung wird auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth. Alkalilaugen nehmen es nicht auf und schmelzendes Kaliumhydrat greift es nicht an. Mit Jodäthyl verbindet es sich bei 100° nicht. Es hat sehr schwach basischen Charakter und löst sich daher nicht in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasser wieder abgeschieden. Aus stark salzsaurer Lösung erhält man ein *Chloroplatinat* in kleinen, hochrothen Nadeln, welche Wasser oder Alkohol sofort zersetzen. Bei der Reduction des α-Phenylindols mit Zinn und Salzsäure entsteht eine flüssige *Dihydroverbindung*, die mit Wasserdampf leicht übergeht, eine ziegelrothe Fichtenspan-Reaction giebt, sich leicht in Mineralsäuren löst und ein *Nitrosoderivat* liefert. Das *Chloroplatinat* bildet breite, gelbrothe, in Alkohol unlösliche, wasserfreie, bei 191° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Das *α-Phenylindol* widersteht sehr der Oxydation durch Chromsäure und Eisessig, Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure, selbst bei tagelangem Kochen. — Auch *Acet-o-toluidin* liefert beim Leiten durch glühende Röhren *Indolderivate*.

S. Hegel[1]) besprach einige *Indolderivate*. Er hat, in Fortsetzung der Versuche von E. Fischer und Hefs[2]) über die Zersetzung der *Verbindungen secundärer aromatischer Hydrazine* mit der *Brenztraubensäure* bei der Behandlung mit Säuren in Ammoniak und *alkylirte Indolcarbonsäuren*, diese Reaction bei den *Methyl-* und *Aethylderivaten* des *o-* und *p-Tolylhydrazins* untersucht. In allen Fällen entstanden die entsprechenden Indolkörper. Es scheint somit der Vorgang bei allen einfacheren aromatischen Hydrazinen der gleiche zu sein, wenn noch ein zur Stickstoffgruppe in o-Position befindliches Wasserstoffatom des Benzols vorhanden ist. Hegel nennt die neuen Körper der Kürze wegen *Tolindole*. — Um *Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{11}H_{14}N_2O_2$, darzustellen, wurde *Methyl-p-tolylhydrazin* durch Reduction von *Methyl-p-tolylnitrosoamin*[3]) bereitet.

---

[1]) Ann. Chem. 232, 214. — [2]) JB. f. 1884, 888 ff. — [3]) JB. f. 1878, 470.

Die Rohbase brachte Er in kalter, schwach salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Brenztraubensäure zusammen. Es schied sich langsam ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Ligroïn oder Aether in gelben Prismen erscheint. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heifsem Ligroïn. Er schmilzt bei 83,5° unter Zersetzung. — *Methyl-p-tolindolcarbonsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$, ergiebt sich, wenn man die Methyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit 20 Thln. 10procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Zunächst löst sich unter Rothfärbung Alles auf und bald darauf scheidet sich die neue Substanz ab. Man löst sie in verdünnter Natronlauge, kocht mit Thierkohle und fällt das erkaltete Filtrat mit Salzsäure. Die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung bildet weifse, bei 221° unter Zersetzung schmelzende, schwer in Aether, leichter in heifsem Benzol, Chloroform und Eisessig, nicht in Ligroïn löslichen Nadeln. Aus der Lösung in Natronlauge fällt ein Ueberschufs der letzteren das *Natriumsalz* als schwer löslichen Niederschlag. — *Methyl-p-tolindol* entsteht bei längerem Erhitzen der vorigen Substanz auf 220 bis 230° unter Kohlensäureabgabe. Das rückständige braune Oel liefert durch Destillation mit Dampf, Extrahiren mit Aether, Trocknen und abermaliges Destilliren ein hauptsächlich bei 242 bis 245° übergehendes Product. Dieses giebt mit Pikrinsäure in ätherischer Flüssigkeit ein schön krystallisirtes Product. Rauchende Salpetersäure erzeugt zunächst eine Rothfärbung, dann eine rothe Fällung. Spuren der Verbindung färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth. Alkohol, Aether und Benzol nehmen den Körper leicht auf. — *Methylpseudotolisatin*, $C_{10}H_9NO_2$, wird in folgender Weise gewonnen. Versetzt man die möglichst neutrale Lösung der *Methyl-p-tolindolcarbonsäure* in Natronlauge mit unterchlorigsaurem Natrium, so scheidet sich ein gelbes krystallinisches Chlorderivat ab. Dieses krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Schon kochendes Wasser verwandelt das Chlorid theilweise in Methylpseudotolisatin, welches sich beim Erkalten in rothen, bei 148° schmelzenden Nadeln ausscheidet. — Um *Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure*,

$C_{12}H_{16}N_2O_2$, darzustellen, wurde p-Toluidin durch Erhitzen mit Jodäthyl im Rohre äthylirt, das Aethylderivat in das *Nitrosoamin* und dieses in *Aethyl-p-tolylhydrazin* verwandelt. Die Rohbase löst man in möglichst schwacher Salzsäure und fügt in der Kälte die berechnete Menge Brenztraubensäure hinzu. Es scheidet sich dann die Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure bei kurzem Stehen als bald erstarrendes Oel ab, welches aus Ligroïn oder Aether in feinen, büschelförmig vereinten Nadeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, heifsem Ligroïn und Schwefelkohlenstoff löst. — *Aethyl-p-tolindolcarbonsäure*, $C_{12}H_{13}NO_2$, läfst sich am besten erhalten, wenn man Aethyl-p-tolylhydrazinbrenztraubensäure mit Phosphorsäure zersetzt. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkalien, nicht in Ligroïn. Sie schmilzt bei 202°. — *Aethyl-p-tolindol*, $C_{11}H_{13}N$, erhält man durch längeres Erhitzen der vorigen Säure, etwas über ihren Schmelzpunkt. Das ölige, mit Wasserdampf flüchtige und in Aether lösliche Product siedet bei 253 bis 255°. Die Dämpfe oder eine Lösung der Verbindung färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan violettroth. — Um *Aethylpseudo-p-tolisatin*, $C_{11}H_{11}NO_2$, zu erhalten, giefst man eine schwach alkalische Lösung von *Aethyl-p-tolindolcarbonsäure* in eine frisch bereitete Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, kocht den ausfallenden schweren Niederschlag längere Zeit mit Wasser und läfst das Filtrat erkalten. Dabei krystallisirt der Körper in langen, dunkelrothen, bei 109° schmelzenden Nadeln aus. — Duisberg[1]) hatte den Schmelzpunkt derselben Verbindung (*Aethyl-p-methylpseudoïsatin*) zu 109 bis 110° angegeben. — *Methyl-o-tolindolcarbonsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$, wird erhalten, wenn man das aus *Methyl-o-tolylnitrosoamin*[2]) zu gewinnende *Methylo-tolylhydrazin* in schwach saurer Lösung mit der berechneten Menge Brenztraubensäure versetzt. Das ausfallende gelbe Oel (*Methyl-o-tolylhydrazinbrenztraubensäure?*), welches nicht erstarren wollte, wurde nach dem Waschen mit 20 Thln. Phosphorsäurelösung vom

[1]) JB. f. 1885, 1151. — [2]) JB. f. 1878, 469.

specifischen Gewicht 1,17 auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach kurzer Zeit sich abscheidende Methyl-o-tolindolcarbonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 209 bis 210°. Die Eigenschaften entsprechen ziemlich denjenigen der p-Verbindung; nur löst sich das o-Derivat auch in der Kälte äufserst leicht in Alkohol. Aus Benzol erscheint die o-Verbindung in feinen weifsen Nadeln, die sich in viel heifsem Ligroïn lösen. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt hinaus entweicht Kohlensäure und es entsteht *Methyl-o-tolindol*, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und deutlich nach Indol riecht. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt der Körper violettroth. In ätherischer Lösung erzeugt Pikrinsäure und in wässeriger Lösung salpetrige Säure die charakteristischen Reactionen des Indols. — *Methylpseudo-o-tolisatin*, $C_{10}H_9NO_2$, wird durch Eintragen einer schwach alkalischen Lösung der Methyl-o-tolindolcarbonsäure in eine kalte Lösung von überschüssigem unterchlorigsaurem Natrium, Kochen des ausfallenden — aus Ligroïn in Blättchen vom Schmelzpunkt 152° erscheinenden, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen — gechlorten Productes mit Wasser, Eindampfen und Erkaltenlassen in ziegelrothen, bei 157° schmelzenden Nadeln erhalten. Der Körper giebt die Reactionen der schon beschriebenen Isatine.

E. Fischer[1]) untersuchte das Verhalten der *Indole*, und zwar zunächst dasjenige der drei *Methylindole*[2]), gegen *Aldehyde*, *Säureanhydride* und *Diazokörper*. Am leichtesten reagirte *Methylketol* (*Pr 2-Methylindol*), weniger leicht das flüssige, bei 240° siedende *Pr* 1_n*-Methylindol*[3]), noch schwerer und zum Theil in anderer Richtung *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*). — Beim Erhitzen von 1 Thl. *Benzaldehyd* mit 2 Thln. *Methylketol* auf dem Wasserbade entsteht eine röthliche Krystallmasse, welche nach dem Auskochen mit Alkohol aus Aceton sehr schön krystallisirt. Die nunmehr farblose Verbindung hat die Zusammensetzung C_6H_5-CH

---

[1]) Ber. 1886, 2988. — [2]) Vgl. E. Fischer, diesen JB. S. 1136. — [3]) JB. f. 1884, 889, 893.

$=(C_9H_8N)_2$. Sie entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute, unter Austritt von Wasser. Mit *Paraldehyd* verläuft die Reaction in Gegenwart von sehr wenig Chlorzink in ähnlicher Weise. Das Product liefs sich aus Alkohol oder Aceton leicht krystallisirt erhalten. *Pr 1$_n$-Methylindol* reagirt mit *Benzaldehyd* bei 100° sehr langsam. In Gegenwart von wenig Chlorzink erstarrt dagegen nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden das Ganze zu einer rothen Krystallmasse. Die *Verbindung* krystallisirt sehr schön aus Aceton, schmilzt bei 197° und ist isomer mit der Substanz aus Methylketol. *Skatol* und *Benzaldehyd* vereinigen sich in Gegenwart von Chlorzink erst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade zu einem harzigen Producte. Aus der Lösung des letzteren in wenig heifsem Alkohol scheiden sich in der Kälte farblose, schöne Krystalle aus, die viel leichter als die seither beschriebenen Substanzen löslich sind und bei niedrigerer Temperatur schmelzen. Fischer hält dafür, dafs bei der Reaction der beiden zuerst angeführten Methylindole mit Benzaldehyd das Wasserstoffatom Pr-3 ersetzt werde. Danach würde das *Benzylidenmethylketol* (aus Methylketol) die Constitution $C_6H_5CH=[-C=C(CH_3)NH-C_6H_4]_2$ besitzen. — Die auf dem Wasserbade erhaltene Schmelze aus gleichen Theilen *Phtalsäureanhydrid* und *Methylketol* erstarrt nach Zusatz von wenig Chlorzink in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden zu einer rothen Krystallmasse. Das mit Wasser ausgekochte und aus heifsem Alkohol umkrystallisirte Product, $C_9H_9NC_8H_4O_3$, entwickelt etwas oberhalb 200° Kohlensäure und liefert eine tiefrothe Flüssigkeit. Der Körper löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. *Pr 1$_n$-Methylindol* giebt mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink bei Wasserbadwärme eine krystallisirte *Verbindung*, welche in Alkalien unlöslich ist. — Die von Jackson[1]) angegebene Formel $C_6H_4=[-CH=C(CH_3)-N(COCH_3)-]$ für das von Ihm aus Methylketol mit *Acetanhydrid* und essigsaurem Natrium gewonnene *Acetylmethylketol* erscheint nach Fischer unwahrscheinlich. Eine verdünnte alkoholische Lösung des Körpers giebt durch Er-

[1]) JB. f. 1881, 500.

wärmen mit *salzsaurem Phenylhydrazin* und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade ein Oel, aus welchem sich leicht eine schön krystallisirende *Verbindung*, $C_{17}H_{17}N_3$, gewinnen liefs. Letztere entsteht aus je 1 Mol. des Acetylderivates und des Hydrazins unter Austritt von Wasser. Da Säureamide sich unter gleichen Verhältnissen nicht mit Phenylhydrazin verbinden, so spricht jene Reaction dafür, dafs im Methylketol die Acetylgruppe an den Kohlenstoff, und zwar wahrscheinlich in der Stelle Pr-3, tritt, so dafs jenes *Acetylmethylketol* die Formel $C_6H_4=[-C(COCH_3)=C(CH_3)-NH-]$ haben würde. Das *Pr 1_n-Methylindol* liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink auf dem Wasserbade eine dem Acetylmethylketol sehr ähnliche *Acetylverbindung*, in welcher das Acetyl an Kohlenstoff gelagert sein mufs. Das Gleiche dürfte für das *Acetylindol* von Baeyer[1]) gelten. — *Methylketol* reagirt mit *Diazobenzolchlorid* in Gegenwart von essigsauren Salzen und in wässerig-alkoholischer Lösung leicht. Es entsteht *Methylketolazobenzol*, $C_6H_5N=NC_9H_8N$, welches in gelben, bei 115 bis 116° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure entsteht neben Anilin das leicht krystallisirende *Amidomethylketol*, dessen *Chlorhydrat* schwer löslich ist.

E. Fischer[2]) hat eine allgemeine, bequeme und ergiebige Methode zur Darstellung von *Indolderivaten* aufgefunden, bei welcher die Verbindungen *primärer* und *secundärer aromatischer Hydrazine* mit allen gesättigten *Ketonen* und *Ketonsäuren*, die neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, sowie mit allen *Aldehyden*, welche neben der Aldehydgruppe ein Methylen enthalten, als Ausgangsmaterialien dienen können. Die Reaction verläuft immer im gleichen Sinne. Das äufsere Stickstoffatom der Hydrazingruppe tritt als Ammoniak aus, das zweite Stickstoffatom verbindet sich mit dem Kohlenstoff der ursprünglichen Carbonyl- oder Aldehydgruppe und die benachbarte Methyl- oder Methylengruppe greift in den Benzolkern ein. — So lieferte *Acetonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H=C(CH_3)_2$, [3]) beim Erhitzen

---

[1]) JB. f. 1879, 474. — [2]) Ber. 1886, 1563. — [3]) JB. f. 1883, 803.

mit Chlorzink (5 Thln.) auf 180°, sowie nachfolgendem Destilliren mit Wasserdampf *Methylketol*, C_6H_4=[–CH=,–NH–]≡C(CH_3) (*Pr 2-Methylindol*), in einer Ausbeute von mehr als 60 Proc. der theoretischen. — *Methyläthylketonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H$=C(CH_3,C_2H_5),[1]) liefert unter ähnlichen Umständen das bei 106° schmelzende *Pr 2, 3-Dimethylindol*, C_6H_4=[–C(CH_3)=,–NH–]≡C(CH_3),[1]) welches die bekannte Fichtenspanreaction nicht zeigt. Mit salpetriger Säure giebt der Körper glatt das *Nitrosoamin*, C_6H_4=[–(CCH_3)=, –N(NO)–]≡C(CH_3), welches durch Reduction mit Zinnchlorür in das Dimethylindol zurückverwandelt wird. Beim Erhitzen des Methyläthylketonphenylhydrazins mit Chlorzink entsteht ferner noch ein zweites *Indolderivat*, das die Fichtenspanreaction (roth) giebt und wahrscheinlich das dem Methylketol (Pr 2-Methylindol) entsprechende *Pr 2-Aethylindol* vorstellt. — Aus *Methylpropylketonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H$=C(CH_3)C_3H_7 [1]), resultirt das flüssige, unzersetzt destillirende *Pr 2, 3-Methyläthylindol*, C_6H_4=[–C(C_2H_5)=, –NH–]≡C(CH_3)[1]), dessen *Nitrosoamin* ölig ist. — Das *Pr* 1_n*-2-Dimethylindol*, C_6H_4=[–CH=,N(CH_3)–]≡C(CH_3), vom Schmelzpunkt 56° und das *Pr* 1_n*-2-Methylphenylindol*, C_6H_4=[–CH=, –N(CH_3)–]≡C(C_6H_5), vom Schmelzpunkt 100 bis 101°, entstehen aus *Acetonmethylphenylhydrazin*, C_6H_5N(CH_3)–N=C$(CH_3)_2$, resp. aus *Acetophenonmethylphenylhydrazin*. Beide Indole[2]) geben sehr kräftig die Fichtenspanreaction. — Aus *Acetophenonphenylhydrazin*[3]) resultirt in nahezu theoretischer Ausbeute das bei 186° schmelzende *α-Phenylindol*, C_6H_4=[–CH=,–NH–]≡C(C_6H_5) (*Pr 2-Phenylindol*), von Pictet[4]). — *Pr 2, 3-Diphenylindol*, C_6H_4= [–C(C_6H_5)=,–NH–]≡C(C_6H_5)[5]), entsteht zufolge A. Schlieper[5]) sehr leicht aus *Desoxybenzoïnphenylhydrazin*[6]) nach obiger Methode oder durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Dasselbe schmilzt bei 122 bis 123°, destillirt unzersetzt, ist geruchlos und giebt die Fichtenspanreaction nicht. — *Propylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H$=CH–CH_2–CH_3[7]), welches sehr

---

[1]) Dieser JB. S. 1141. — [2]) Dieser JB. S. 1147 (Degen, Indole aus Methylphenylhydrazin). — [3]) JB. f. 1883, 803. — [4]) Dieser JB. S. 1126. — [5]) Dieser JB. S. 1143 f. — [6]) Daselbst 1142. — [7]) Daselbst 1143 f.

leicht aus *Phenylhydrazin* und *Propylaldehyd* gewonnen wird, ergiebt beim Vermischen mit Chlorzink, schon ohne äufsere Zufuhr von Wärme, eine lebhafte, rasch verlaufende Reaction, bei welcher *Skatol*, C_6H_4=[–C(CH_3)=,–NH–]≡CH (*Pr 3-Methylindol* [1]), entsteht. Die Ausbeute beträgt etwa ein Drittel vom Gewichte des Hydrazinderivates. — Nach Wenzig wird das Skatol durch nascirenden Wasserstoff ebenso leicht wie Methylketol in die *Dihydroverbindung*, C_6H_4=[–CH(CH_3)–,–NH–]=CH_2, verwandelt, welche bei 226 bis 227° siedet. Das *Chlorhydrat*, $(C_9H_9N)_2$.HCl, des Skatols krystallisirt und löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Aether. Mit Brom giebt das Skatol krystallinische *Bromsubstitutionsproducte* und mit salpetriger Säure ein gewöhnliches *Nitrosoamin*, das in niedriger Temperatur erstarrt und bei der Reduction wieder Skatol liefert. Ganz reines Skatol schmilzt bei 95° (uncorr.) und riecht stark nach Fäces. — *Homologe des Skatols* lassen sich aus den *Hydrazinderivaten* des *Valeraldehyds* und des *Oenanthols* gewinnen. — Die *ungesättigten Aldehyde* zeigen ein verschiedenartiges Verhalten. So giebt *Acroleïn* mit *Phenylhydrazin* unter heftiger Reaction ein zunächst öliges Product, aus welchem sich in schönen Krystallen die *Verbindung* C_6H_5–N_2H(C_3H_4) gewinnen läfst. — Nach Fischer und Knoevenagel ist der Körper, welcher in der Chlorzinkschmelze kein *Indolderivat* giebt, wahrscheinlich in der folgenden Weise constituirt: C_6H_5N–CH_2–CH_2–CH=N (N und N durch eine Bindung verbunden). Ein Homologes dieses *Acroleïnderivates* entsteht aus Phenylhydrazin und *Mesityloxyd*. Beide Körper sind unzersetzt flüchtige Basen. — *Indol* läfst sich nicht aus *Aethylidenphenylhydrazin* [2]), wohl aber in kleiner Menge aus *Phenylhydrazinbrenztraubensäure* [3]) mit Hülfe von Chlorzink (bei 195 bis 200°) erhalten. Der *Methyl*- oder der *Aethyläther* jener Säure liefern bei gleicher Behandlung glatt die *Aether* der *Pr 2-Indolcarbonsäure*, C_6H_4=[–CH=,–NH–]≡C(CO_2H). Die letztere Säure krystallisirt in feinen, langen Nadeln. Sie löst sich ziemlich schwer in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

---

1) Dieser JB. S. 1144. — 2) JB. f. 1876, 782; f. 1883, 805. — 3) JB. f. 1883, 804.

Sie schmilzt gegen 200° unter schwacher Zersetzung in Indol und Kohlensäure, indem sie theilweise sublimirt. — Die *Phenylhydrazinlävulinsäure*, $C_6H_5-N_2H=C(CH_3)CH_2-CH_2-CO_2H$ [1]), entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen der Componenten in essigsaurer Lösung. Sie schmilzt bei 108°, wird durch Mineralsäuren leicht in ihre Componenten gespalten und verwandelt sich beim Erhitzen auf 170° glatt in das *Anhydrid*, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches bei 107° schmilzt, unzersetzt destillirt und wahrscheinlich den Ring $C_6H_5-N-C-C-C-C-N$ (Ring N–N) enthält. Wird jene Säure mit Chlorzink auf 135 bis 140° längere Zeit erhitzt, so entsteht *Pr 2, 3-Methylindolessigsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_2COOH)=, -NH-]\equiv C(CH_3)$, welche beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleibt. Die aus Eisessig umkrystallisirte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 195 bis 200°, wobei Kohlensäure und das obige, bei 106° schmelzende *Pr 2, 3-Dimethylindol* entstehen. — *Methylphenylhydrazinlävulinsäure-Aethyläther* [2]) liefert beim Schmelzen mit Chlorzink den Aether der *Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolessigsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_2CO_2H)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ [2]). Die freie Säure schmilzt bei 186° und zerfällt in höherer Temperatur in Kohlensäure und *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$ [2]). Letzteres ist flüssig, destillirt unzersetzt und giebt die Fichtenspanreaction nicht. — Degen [3]) erhielt aus *Methylphenylhydrazinacetessigäther* durch Erhitzen mit Chlorzink den *Aether* der *Pr-1n, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure*, $C_6H_4=[-C(CO_2H)=, -N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$. Die freie Säure schmilzt bei 200°, indem sie in Kohlensäure und das bei 56° schmelzende *Pr 1n, 2-Dimethylindol* [3]) zerfällt. — Die Darstellung von *Indolderivaten* aus den Verbindungen des *Acetessigäthers* mit *primären Hydrazinen* gelingt schwerer. Versetzt man das ölige, directe Reactionsproduct aus Acetessigäther und *Phenylhydrazin* (*Phenylhydrazinacetessigäther*) [4]) sofort mit Chlorzink und erhitzt auf 135 bis 140°, so entstehen Indolderivate in kleiner Menge. Analog verhalten

---

[1]) E. Fischer, JB. f. 1883, 805. — [2]) Siehe Degen, diesen JB. S. 1147 (Indole aus Methylphenylhydrazin). — [3]) Daselbst S. 1147 f. — [4]) JB. f. 1884, 874.

sich die Producte aus Acetessigäther mit den *Homologen* des Phenylhydrazins, der *Hydrazinbenzoësäuren* und der *Hydrazinsulfosäuren.* Auch in der Naphtalinreihe ist die Reaction noch anwendbar. Die schön krystallisirende Verbindung des *β-Naphtylhydrazins* mit *Aceton* (*Aceton-β-naphtylhydrazin*) [1]) liefert beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° ein öliges Product, welches im Vacuum unzersetzt destillirt, den Fichtenspan intensiv blauviolett färbt und ein dunkelrothes *Pikrat* giebt. Es scheint ein *Indol* vorzuliegen.

Derselbe [2]) berichtete ausführlicher [3]) über die Synthese von *Indolderivaten.* Nachzutragen ist Folgendes: Aus den Verbindungen der *Hydrazine* mit *Ketonen*, welche neben dem Carbonyl zugleich Methyl und Methylen enthalten, können beim Erhitzen mit Chlorzink zwei isomere *Indolderivate* entstehen. So giebt *Methyläthylketonphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H{=}C(CH_3)C_2H_5$ [4]), das *Pr 2-Aethylindol*, $C_6H_4{=}[-CH{=},-NH-]{\equiv}C-C_2H_5$, neben *Pr 2,3-Dimethylindol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-NH-]{\equiv}C(CH_3)$ [5]), letzteres in überwiegender Menge. — Aus den Verbindungen des *Acetaldehyds* mit den *Hydrazinen* der *Benzolreihe* lieſsen sich seither keine *Indole* gewinnen. Dagegen giebt *Acetaldehyd-β-naphtylhydrazin* (*Aethyliden-β-naphtylhydrazin*) [6]) in kleiner Menge ein *Naphtindol.* Glatter verläuft die Synthese bei den Verbindungen der kohlenstoffreicheren *Aldehyde* mit *Hydrazinen.* So ergeben *Propylidenphenylhydrazin* [7]), $C_6H_5N_2H{=}CH-CH_2-CH_3$ (siehe vorige Abhandlung), *Phenyläthylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2H{=}CH-CH_2C_6H_5$, und *Propylidenmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5N_2(CH_3){=}CH-CH_2-CH_3$ [8]), beziehungsweise *Skatol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-NH-]{\equiv}CH$, *Pr 3-Phenylindol*, $C_6H_4{=}[-C(C_6H_5){=},-NH-]{\equiv}CH$, und *Pr 1m 3-Dimethylindol*, $C_6H_4{=}[-C(CH_3){=},-N(CH_3)-]{\equiv}CH$ [9]), stets neben Ammoniak. — Von den Verbindungen der Ketonsäuren (*Brenztraubensäure*, *Lävulinsäure* und *Acetessigäther*) mit den secundären

[1]) Schlieper, dieser JB. S. 1156 f. — [2]) Ann. Chem. 236, 116. — [3]) JB. f. 1884, 888; dieser JB., vorstehende Abhandlung. — [4]) Fischer, dieser JB. S. 1140 f. — [5]) Daselbst 1140. — [6]) Dieser JB. S. 1157. — [7]) Fischer, dieser JB. S. 1143. — [8]) Degen, dieser JB. S. 1152.

Hydrazinen liefert diejenige[1]) der ersteren Säure mit *Methylphenylhydrazin* schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren *Pr* 1_n, *2-Methylindolcarbonsäure*[1]). Um aus den Verbindungen der *Brenztraubensäure* mit *primären Hydrazinen Indolderivate* zu erhalten, mufs man die Aether der ersteren mit den Hydrazinen verbinden und die Producte mit Chlorzink erhitzen. Die zunächst entstehenden Aether der Indolcarbonsäuren werden schon durch die Hitze theilweise verseift. Manchmal verliert die Carbonsäure auch noch gleichzeitig Kohlensäure. So liefert *β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther*[2]) in der Chlorzinkschmelze in überwiegender Menge freies *β-Naphtindol*[2]). — Wird frisch bereiteter *Phenylhydrazinacetessigäther*[3]) mit Chlorzink rasch auf 135 bis 140° erhitzt, so entsteht vorwiegend Oxymethylchinizin[3]). Nebenher treten aber auch *Indolderivate* auf. Die Verbindungen des Acetessigäthers mit den *secundären Hydrazinen* werden mit Hülfe von Chlorzink leicht in Indolderivate verwandelt (siehe die vorige Abhandlung). — Bei der Darstellung von Indolderivaten mit Hülfe von Chlorzink aus Verbindungen der Hydrazine müssen die Mengenverhältnisse der Reagentien, die Temperatur und die Zeitdauer bei dem Erhitzen, je nach den einzelnen Fällen, in der mannigfachsten Weise variirt werden. Geht man von den Verbindungen der gewöhnlichen *Ketone* mit den *Hydrazinen* aus, so kann man auch Mineralsäuren statt des Chlorzinks als Ammoniak entziehendes Mittel anwenden. So giebt *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt *Pr 2, 3-Diphenylindol* (siehe die vorige Abhandlung). Ferner entsteht durch Erwärmen von *Acetonphenylhydrazin* mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° oder durch Sättigen jenes Hydrazides mit gasförmiger Salzsäure und rasches Erhitzen *Methylketol*. Auch durch andere Metallchloride kann das Zinkchlorid ersetzt werden, am besten durch Zinnchlorür. Vortheilhaft ist diese Abänderung indessen nicht. — Fischer bezeichnet den stickstoffhaltigen Ring des *Indols*, welcher ein

---

[1]) JB. f. 1884 889. — [2]) Dieser JB. S. 1158 (Schlieper). — [3]) JB. f. 1884, 874.

Pyrrolring ist, mit *Pr*. Die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolringe mit dem Stickstoff, im Benzolringe mit dem entsprechenden Kohlenstoffatome. Der Zahl für die Stellung des Stickstoffs setzt man ein *n* bei. Folgende Namen und Formeln illustriren diese Vorschläge: *Pr 1ₙ-Methylindol* = C_6H_4 =[–CH=, –N(CH_3)–]≡CH, *Pr 2-Methylindol* = C_6H_4=[–CH=, –NH–]≡C(CH_3), *Pr 1ₙ, 3-Dimethylindol* = C_6H_4=[–C(CH_3)=, –N(CH_3)–]≡CH und *B 3-Methylindol* = [–NH–CH=CH–] [–C–CH=CH–C(CH_3)=CH–C–]. — Die sämmtlichen *Indolderivate* zeigen unter einander eine gewisse Familienähnlichkeit. Indessen offenbart sich mit der Substitution der Wasserstoffatome im Pyrrolringe durch Alkyle oder Carboxyl eine bemerkenswerthe Veränderung in gewissen Eigenschaften. Der Fäcalgeruch des Indols findet sich am stärksten beim *Skatol*, ferner in den *Mono-* und *Dimethylindolen* mit Ausnahme derjenigen, welche das Methyl am Stickstoff enthalten. Letztere Körper riechen ähnlich wie Methylanilin. Der Eintritt von Phenyl hebt die Flüchtigkeit und den Geruch des Indols auf. Auch die *Naphtindole* sind fast geruchlos, ferner alle *Carbonsäuren* des Indols. Sämmtliche *Indole* verbinden sich mit Pikrinsäure. Die *Pikrate* erscheinen meistens aus heifsem Benzol in feinen, rothen Nadeln und sind für die Erkennung und Reinigung der nicht krystallisirenden Indole sehr geeignet. Alle Indole, mit Ausnahme der *Carbonsäuren*, werden durch Zink und Salzsäure in *Hydrobasen* übergeführt, deren erster Repräsentant das Hydromethylketol von Jackson[1]) ist. Die bekannte Fichtenspanreaction des Indols tritt nicht ein mit den *Carbonsäuren* und mit denjenigen *Alkylderivaten*, bei welchen die Wasserstoffatome Pr 2 und Pr 3 gleichzeitig vertreten sind. Alle übrigen Indolderivate geben die Reaction, aber mit wechselnder Schärfe. Ganz sicher gelingt dieselbe bei den Derivaten *Pr 1n* und *Pr 2* (*Methyl-*, *Aethyl-* oder *Phenylindol*). Ein Unterschied zeigt sich hier nur in der Färbung. Die *Methylderivate* geben eine kirschrothe, die *phenylirten Indole* und die *Naphtindole* eine blauviolette Färbung. Bei den Pr 3-Derivaten ist die Reaction

[1]) JB. f. 1881, 501.

unsicherer. Reines *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*) färbt den mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht. Wird aber ein Fichtenspan zunächst mit einer heifsen, alkoholischen Skatollösung benetzt und dann in kalte, starke Salzsäure getaucht, so wird er successive kirschroth und blauviolett. Salpetrige Säure reagirt auf die Indolderivate in sehr verschiedener Weise. *Indol* liefert damit in Gegenwart von Salpetersäure das sogenannte Nitrosoïndolnitrat. Ein ähnliches Product resultirt aus *Pr 1n-Methylindol. Pr 2-Methyl-* oder *Pr 2-Phenylindol* verhalten sich jedoch völlig abweichend, indem sie mit salpetriger Säure complicirtere Producte geben, welche keine Nitrosoreaction zeigen. Am einfachsten verläuft die Reaction bei den an den Stellen Pr 3 oder Pr 2, 3 substituirten Indolderivaten, welche einfache *Nitrosoamine* liefern. Das *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol* [1]) wird, obgleich es im Pyrrolringe alle Wasserstoffatome substituirt enthält, von salpetriger Säure leicht angegriffen. — Derselbe giebt zum Schlusse eine Zusammenstellung aller seither aus *Hydrazinverbindungen* dargestellten *Indolderivate.* Das bei 240° siedende, flüssige *Monomethylindol* [2]) ist *Pr 1n-Methylindol*, *Methylketol* ist *Pr 2-Methylindol* und *Skatol* ist *Pr 3-Methylindol.* Von den *Dimethylindolen* schmilzt das *Pr 2, 3*-Derivat bei 106° und siedet bei 285°, während *Pr 1n, 2-Dimethylindol* bei 56° schmilzt und das *Pr 1n, 3*-Derivat sowie das *Pr 1n, B-3-* [3]) (*Methyl-p-tolindol*) und das *Pr 1n-B 1-Dimethylindol* [4]) (*Methyl-o-tolindol*) flüssig sind. Das *Trimethylindol, Pr 1n, 2, 3*, ist flüssig und giebt ein bei 150° schmelzendes *Pikrat.* Dem früher [5]) beschriebenen *Monoäthylindol* kommt die Constitution *Pr 1n* zu. Von den beiden (flüssigen) *Methyläthylindolen, Pr 2, 3* und *B 3, Pr 1n* [4]) (*Aethyl-p-tolindol*) siedet das erstere bei 291 bis 293°. Von den *Monophenylindolen* ist *Pr 1n* [6]) flüssig, während *Pr 2-Phenylindol* bei 186° schmilzt. *Pr 2, 3-Diphenylindol* schmilzt bei 123°, *Pr 1n-Benzylindol* [7]) bei 44,5°. Die *Methylindolcarbonsäure* von Fischer und Hefs [8]) ist

---

[1]) Degen, dieser JB. S. 1152. — [2]) JB. f. 1884, 889, 893. — [3]) Dieser JB. S. 1128. — [4]) Dieser JB. S. 1127 ff. — [5]) JB. f. 1884, 892. — [6]) Daselbst S. 893. — [7]) Antrick, JB. f. 1885, 1146. — [8]) JB. f. 1884, 889.

das *Pr 1n, 2*-Derivat, ebenso wie die *Aethyl-*[1]), *Phenyl-*[2]) und *Benzylindolcarbonsäure*[3]).

E. Fischer[4]) berichtete ferner über *Indole* aus *Phenylhydrazinderivaten.* — Ueber die Darstellung von *Methylketol* (*Pr 2-Methylindol*), $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, mit Hülfe von Chlorzink aus Acetonphenylhydrazin hat Derselbe[5]) bereits berichtet. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $C_9H_{12}N_2 = C_9H_9N + NH_3$. Das resultirende Methylketol zeigte sämmtliche von Baeyer und Jackson[6]) angegebenen Eigenschaften. Es schmolz bei 60° und siedete unter 750 mm Druck bei 272° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das Methylketol und die ihm analog constituirten Verbindungen sind gegen Oxydationsmittel empfindlicher, als die anderen Indolderivate. Ersteres wird durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. rasch rothbraun gefärbt. Eine Lösung des Methylketols in Eisessig wird durch salpetrigsaures Natrium dunkelroth gefärbt. Auf Zusatz von Wasser fällt danach ein rothbrauner Niederschlag aus. Letzterer ist kein gewöhnliches *Nitrosoderivat*, da er die Liebermann'sche Reaction nicht giebt. Die Substanz wird durch Reduction nicht in Methylketol zurückverwandelt. — Das sowohl durch Erhitzen von *Methylindolessigsäure* als durch Einwirkung von Chlorzink auf das ölige, sich genau wie Acetonphenylhydrazin verhaltende *Methyläthylketonphenylhydrazin* in guter Ausbeute entstehende *Pr 2, 3-Dimethylindol*[7]), $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, erscheint aus Ligroïn in farblosen, glänzenden, bei 106° (uncorr.) schmelzenden Blättchen. Neben dem Dimethylindol entsteht aus Methyläthylketonphenylhydrazin in sehr geringer Menge ein anderer Körper, wahrscheinlich das *Aethylindol*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(C_2H_5)$. Das Pr 2, 3-Dimethylindol siedet unter 750 mm Druck bei 285° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich sehr schwer selbst in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Ligroïn. Aus der Auflösung in Benzol fällt Pikrinsäure das *Pikrat* in dunkelrothen,

---

[1]) JB. f. 1884, 891. — [2]) Daselbst S. 892. — [3]) Antrick, JB. f. 1885, 1147. — [4]) Ann. Chem. 236, 126. — [5]) Dieser JB. S. 1133, 1136. — [6]) JB. f. 1880, 590; f. 1881, 500. — [7]) Dieser JB. S. 1135, 1136, 1139.

büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure wird das Pr 2, 3-Dimethylindol durch Wasser wieder abgeschieden. Bei längerer Behandlung mit Zink und Salzsäure entsteht eine stark basische *Hydroverbindung.* Eine Lösung des Pr 2, 3-Dimethylindols in Eisessig wird durch Zusatz der berechneten Menge salpetrigsaurem Kalium in kalter, concentrirter wässeriger Lösung tief gelb gefärbt. Wenig Wasser fällt nunmehr eine gelbe krystallinische Substanz aus, die aus warmer alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in schönen gelben Nadeln abgeschieden wird. Das so gewonnene *Nitroso-Pr 2, 3-dimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(NO)-]\equiv C(CH_3)$, schmilzt bei 61 bis 62° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn. Wasser zersetzt den Körper bei kurzem Kochen nicht, während concentrirte Salzsäure ihn in gelinder Wärme, unter Erzeugung einer blauvioletten Flüssigkeit, zerstört. Bei der Reduction geht das Nitrosodimethylindol leicht wieder in Dimethylindol über. — Ein Gemisch aus je 1 Mol. *Methylpropylketon* und *Phenylhydrazin* erwärmt sich von selbst, indem es Wasser abscheidet. Man entfernt letzteres durch kohlensaures Kalium und destillirt das klare Oel fractionirt unter 100 mm Druck. Das unter diesen Verhältnissen bei 205 bis 208° übergehende *Methylpropylketonphenylhydrazin* ist ein gelbes Oel. Unter der Einwirkung von 5 Thln. Chlorzink liefert es bei 180° *Pr 2, 3-Methyläthylindol*, $C_6H_4=[-C(C_2H_5)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$, welches ein unter 750 mm Druck bei 291 bis 293° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) siedendes Oel vorstellt, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Das Product löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das *Pikrat* erscheint aus heifsem Benzol in dunkelrothen, feinen Nadeln. In Eisessiglösung giebt dies Methyläthylindol mit salpetrigsaurem Natrium ein *Nitrosoamin*, welches durch Wasser als dunkelgelbes, nicht erstarrendes Oel gefällt wird. — Aus *Acetophenonphenylhydrazin* [1]) resultirt mit Hülfe von Chlor-

[1]) JB. f. 1883, 803.

zink das *Pr 2-Phenylindol* oder *α-Phenylindol* von Pictet[1]) (Schmelzpunkt 186°, uncorr.). Fischer bestätigt im Allgemeinen die Angaben Pictet's über die Eigenschaften dieses Phenylindols; nur fand Ersterer, dafs auch das *α*-Phenylindol leicht oxydirt wird, namentlich sehr energisch durch Chromsäure in warmer Eisessiglösung. Aus der Lösung dieses Phenylindols in Eisessig fällt Natriumnitrit sofort einen schwach gelben, mikrokrystallinischen Niederschlag, der in Eisessig sehr schwer löslich ist und die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht zeigt. — Das von Fischer und Hefs[2]) aus *Phenylindolcarbonsäure* gewonnene *Phenylindol* ist das *Pr 1n*-Derivat, $C_6H_4=[-CH=,-N(C_6H_5)-]\equiv CH$. Dasselbe bildet ein rothes krystallisirtes *Pikrat*. Ein drittes Phenylindol — *Pr 3-Phenylindol*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=,-NH-]\equiv CH$ — entsteht sehr leicht aus der Verbindung des *Phenylhydrazins* mit *Phenylacetaldehyd* durch Schmelzen mit Chlorzink. Es krystallisirt sehr schön. — Wenn man 10 Thle. *Desoxybenzoïn* mit 12 Thln. *Phenylhydrazin* 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Reactionsproduct zunächst mit verdünnter Essigsäure wäscht, sodann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so ergiebt sich das *Desoxybenzoïnphenylhydrazin* in schwach gelblichen, leicht in heifsem Alkohol, in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Aether löslichen Blättchen. Letztere oxydiren sich an der Luft, indem sie sich zunächst gelb färben und dann allmählich zu einem rothen Oele zerfliefsen. Durch Schmelzen mit Chlorzink oder noch leichter durch Zusatz von $^1/_5$ Vol. starker alkoholischer Salzsäure zu der Lösung des Körpers in heifsem Alkohol wird aus dem Desoxybenzoïnphenylhydrazin nach A. Schlieper *Pr 2, 3-Diphenylindol*, $C_6H_4=[-C(C_6H_5)=,-NH-]\equiv C(C_6H_5)$, erhalten. Bei der letzteren Darstellungsweise versetzt man die Flüssigkeit nach Aufhören der Reaction mit Wasser, neutralisirt durch Ammoniak, verjagt den Alkohol, krystallisirt den Rückstand aus Benzin (Siedepunkt 70 bis 90°) um und destillirt das getrocknete Product unter 40 mm Druck. Durch Lösen des Destillates in wenig heifsem Benzol und Zusatz

---

[1]) Dieser JB. S. 1126. — [2]) JB. f. 1884, 893.

von Ligroïn resultirt das Pr 2, 3-Diphenylindol in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Der Körper läfst sich in kleinen Mengen auch unter Luftdruck unzersetzt destilliren. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn, nicht in Wasser. Die Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. Das Pr 2, 3-Diphenylindol ist geruchlos und färbt nicht den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan. Das *Pikrat* scheidet sich aus Benzol in feinen dunkelrothen Nadeln aus. Heifse concentrirte Salzsäure verändert den Körper nicht. Rauchende Salpetersäure greift ihn sehr leicht an. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit schwach gelber Farbe auf. — Das *Aethylidenphenylhydrazin* [1]) wird dargestellt, indem man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd unter Abkühlen versetzt, das sich abscheidende Wasser durch kohlensaures Kalium entfernt, das Filtrat verdampft und den Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer fast farblosen Krystallmasse, die unter 750 mm Druck zwischen 248 und 252° (Quecksilberfaden im Dampf) unter schwacher Zersetzung siedet. — Um *Propylidenphenylhydrazin* [2]) darzustellen, wird Phenylhydrazin (10 Thle.) mit Propylaldehyd (6 Thln.) unter Abkühlen langsam versetzt, das sich abscheidende Wasser durch Kaliumcarbonat entfernt und das gewonnene gelbe Oel unter vermindertem Druck destillirt. Das Product erstarrt nicht, siedet unter 180 mm Druck bei etwa 205° und hat ähnliche Eigenschaften wie die vorige Verbindung. Wenn man dieses Hydrazid mit 1 Thl. gepulvertem Chlorzink mischt, so tritt unter lebhafter Reaction *Skatol* (*Pr 3-Methylindol*), $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv CH$, auf. Nach Ablauf der ersten Einwirkung wird noch 1 bis 2 Minuten auf 180° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Skatol ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn rein. Der Schmelzpunkt [3]) lag bei 95° (uncorr.). Der Siedepunkt ergab sich zu 265 bis 266°

[1]) JB. f. 1876, 732; f. 1883, 805. — [2]) Dieser JB. S. 1134. — [3]) JB. f. 1878, 934, 1003; f. 1880, 1105; f. 1883, 821.

(Quecksilberfaden ganz im Dampf, unter 755 mm Druck). Das aus Ligroïn krystallisirte, ganz reine Skatol bildete weiſse Blättchen von intensivem Fäcalgeruche, der auch der in das Nitrosoamin übergeführten und aus diesem durch Reduction wiedergewonnenen Substanz eigen war. Zur Darstellung des *Nitrosoamins* versetzt man eine Lösung des Skatols in kaltem Eisessig mit salpetrigsaurem Natrium und versetzt die dunkelgelbe Flüssigkeit mit Wasser, worauf das Nitrosoamin als gelbes Oel ausfällt. Dieses ist mit Aether aufzunehmen und die Lösung verdunsten zu lassen. Der Rückstand erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch. Er zeigt den Geruch und die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine. Zink und verdünnte Säuren führen das letztere in alkoholischer Lösung wieder in Skatol über. — Zur Darstellung des *Phenylhydrazinbrenztraubensäure - Aethyläthers* [1]) wird die Säure mit 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 9 Thln. absolutem Alkohol 3 bis 4 Stunden lang gekocht, sodann mit Wasser versetzt. Der ausfallende Aether schmilzt in reinem Zustande bei 116 bis 117°. Den *Methyläther* erhält man in analoger Weise. Behufs der Ueberführung in *Pr 2-Indolcarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH=,-NH-]\equiv C(COOH)$ [2]), erhitzt man 5 g des Aethyläthers mit 5 g trockenem Chlorzink auf 195° und unterbricht das Erhitzen, sobald eine heftige Reaction eintritt. Die schwarze Schmelze enthält neben der freien Säure auch deren Aether. Man zieht sie zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann wiederholt mit Aether aus, schüttelt den Aetherauszug mit verdünnter Natronlauge aus und fällt die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich die freie Indolcarbonsäure als rothe krystallinische Masse ergiebt. Die Menge der Säure betrug 5 bis 6 Proc. des angewandten Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthers. Der *Pr 2 - Indolcarbonsäure-Aethyläther* findet sich in obigem, mit Alkali behandelten Aetherauszuge vor. Wenn man letzteren verdampft, sodann bei 40 bis 50 mm Druck destillirt, das erstarrte Destillat mit kaltem Ligroïn auslaugt und den Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystalli-

---

[1]) JB. f. 1883, 804. — [2]) Dieser JB. S. 1135.

sirt, so resultirt der Aether in schönen, fast farblosen, prismatischen Krystallen. Durch Kochen desselben mit wenig Alkohol und mäſsig verdünnter Kalilauge während 5 bis 10 Minuten, bis sich eine Probe nach Verjagen des Alkohols klar in Wasser löst, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die freie Pr 2-Indolcarbonsäure gewonnen. Letztere beginnt in reinem Zustande bei 196° zusammenzusintern und schmilzt völlig bei 200 bis 201° unter geringer Zersetzung. Bei raschem Erhitzen läſst sie sich gröſstentheils unzersetzt destilliren. Heiſses Benzol nimmt die Säure ziemlich schwer auf und scheidet sie in feinen seideglänzenden Blättchen wieder ab. Bei etwa 230° zerfällt dieselbe langsam in Kohlensäure und *Indol*, welches sich zum groſsen Theile weiter zersetzt. Etwas glatter erfolgt die gleiche Zersetzung in Gegenwart von Wasser bei 200°. Die Carbonsäure färbt den Fichtenspan nicht. Das *Ammoniumsalz* ist in seinen Lösungen in der Siedehitze beständig. Die *Alkalisalze* werden durch concentrirte Alkalilaugen krystallinisch gefällt. Das *Silbersalz* fällt aus ammoniakalischer Flüssigkeit als weiſser flockiger Niederschlag aus. Das *Baryumsalz* löst sich ziemlich schwer in heiſsem Wasser und erscheint daraus in feinen Blättchen. In ätherischer Flüssigkeit liefert die Carbonsäure ein *Pikrat* in feinen goldgelben Nadeln. Aus der Lösung der Säure in Eisessig fallen nach Zusatz von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 bei einigem Stehen kleine, gelbe, in Alkali mit tiefrother Farbe lösliche Nadeln aus. — *Phenylhydrazinlävulinsäure* [1]) wird erhalten, wenn man Phenylhydrazin unter Zusatz von möglichst wenig Essigsäure in Wasser löst, die äquivalente Menge Lävulinsäure in wässeriger Lösung hinzufügt und das sich ausscheidende gelbe, sehr rasch erstarrende Oel aus kochendem Benzol krystallisirt. Es ergeben sich schöne, prismatische, bei 108° schmelzende Krystalle, welche sich in heiſsem Wasser reichlich, in Alkohol, Aether, Chloroform und heiſsem Benzol leicht auflösen, und an der Luft unter Gelb- und Rothfärbung allmählich zerflieſsen. Alkalien

---

[1]) Derselbe, dieser JB. S. 1135.

nehmen die Säure unverändert auf. Verdünnte Säuren fällen sie bei vorsichtigem Zusatze wieder aus, während überschüssige Mineralsäure den Niederschlag wieder löst. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird das Hydrazid rasch und vollständig unter Rückbildung von Phenylhydrazin zersetzt. Das *Anhydrid* [1]) der Phenylhydrazinlävulinsäure destillirt bei 340 bis 350° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über und erscheint aus siedendem Alkohol in schönen, farblosen Tafeln. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, leicht in der Hitze in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer dagegen in der Kälte, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether, nicht in kalten Alkalilaugen. Kochende Alkalilösungen führen das Anhydrid wieder in die Säure über. *Phenylhydrazinlävulinsäure-Aethyläther* scheidet sich bei langsamem Zusatze von 5 Thln. Lävulinsäureäther zu einer Lösung von 4 Thln. Phenylhydrazin in 5 Thln. Aether sogleich in Krystallen aus. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Aether schmilzt bei 110° und wird durch alkoholische Kalilösung leicht verseift. Besser wie aus der Phenylhydrazinlävulinsäure läfst sich die *Pr 2, 3-Methylindolessigsäure* [1]) aus dem obigen Aethyläther der ersteren Säure gewinnen. Man erhitzt 100 g des Aethers mit 500 g Chlorzink etwa eine Stunde lang auf 140°, behandelt die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure, extrahirt das abgeschiedene braune Oel mit Aether, verdunstet diesen Auszug, kocht den Rückstand zur Verseifung noch vorhandenen Methylindolessigsäureäthers 20 Minuten lang mit 10procentiger alkoholischer Kalilauge, verjagt nach Wasserzusatz den Alkohol, löst in Wasser, fällt die Methylindolessigsäure durch verdünnte Salzsäure aus und krystallisirt sie zunächst aus heifsem Eisessig, sodann aus Aceton um. Aus letzterem erscheint sie in schönen, flächenreichen, farblosen Krystallen. Die Säure löst sich schwer in heifsem Wasser und Chloroform, etwas leichter in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, am leichtesten in heifsem Eisessig und Aceton. Das *Ammoniumsalz* ist leicht löslich und dissociirt nicht beim Kochen

---

[1]) Derselbe, dieser JB. S. 1135.

der wässerigen Lösung. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen, flockigen, das *Kupfersalz* einen schmutzig aussehenden Niederschlag. Die in Wasser leicht löslichen *Alkalisalze* werden durch sehr concentrirte Alkalilauge ölig gefällt. Die reine Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction. Aus ätherischer Lösung erhält man das *Pikrat* in dunkelrothen, feinen Nadeln. Die Lösung der Säure in Eisessig wird auf Zusatz von salpetrigsaurem Natrium gelb und scheidet darauf mit Wasser ein gelbes, krystallinisches *Nitrosoderivat* ab, das sehr schön die Liebermann'sche Reaction der Nitrosoamine liefert. Beim Erhitzen der Säure auf 220 bis 230° entsteht neben Kohlensäure glatt das schon oben (diese Abhandlung) besprochene *Pr 2, 3-Dimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-NH-]\equiv C(CH_3)$.

J. Degen[1]) machte Mittheilungen über *Indole* aus *Methylphenylhydrazinderivaten*. — Ein Gemisch von 3 Thln. Methylphenylhydrazin und 2 Thln. Aceton trübt sich nach einiger Zeit durch Abscheidung von Wasser. Wenn die Flüssigkeit alkalische Kupferlösung in der Hitze nicht mehr reducirt, so wird mit kohlensaurem Kalium getrocknet und unter reducirtem Druck destillirt. Das *Acetonmethylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N_2$, siedet unter 200 mm Druck bei 182° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), unter Luftdruck bei 215 bis 216° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) mit schwacher Zersetzung. Das angenehm riechende, gelbliche Oel löst sich in Wasser, namentlich in der Hitze, merklich auf und wird durch concentrirte Alkalilauge wieder abgeschieden. Alkohol, Aether und Ligroïn nehmen die Verbindung leicht auf, ebenso verdünnte Mineralsäuren, letztere aber namentlich in der Wärme unter partieller Zersetzung. Die Verbindung reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Die Fichtenspanreaction tritt nicht ein. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in feinen Nadeln. Beim drei- bis vierstündigen Erhitzen des Acetonmethylphenylhydrazins (1 Thl.) mit gepulvertem, trockenem Chlorzink (5 Thln.) auf 130° entsteht *Pr 1n, 2-Dimethylindol*, $C_6H_4=[-CH=,-N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$, welches durch Versetzen der

---

[1]) Ann. Chem. **236**, 151.

Schmelze mit heifsem Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Destilliren mit Wasserdampf als schwach gelbes, rasch erstarrendes Oel resultirt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proc. vom Gewichte des Acetonmethylphenylhydrazins. Die aus heifsem Ligroïn gewonnenen feinen, weifsen Nadeln des Pr 1 n, 2-Dimethylindols schmelzen bei 56°, destilliren unzersetzt und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Ligroïn, sehr schwer in heifsem Wasser, leicht und auch in der Hitze unverändert in concentrirter Salzsäure. Kalte concentrirte Salpetersäure löst dies Dimethylindol unzersetzt auf. Beim Erwärmen wird dagegen die Lösung dunkel und scheidet dann beim Abkühlen eine neue *Substanz* in feinen Nadeln aus. Salpetrige Säure erzeugt mit dem Dimethylindol ein dunkelbraunes, complicirteres Product. Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung werden auch in der Wärme davon nicht verändert. Eisenchlorid und Chromsäure oxydiren es in der Wärme leicht; seine salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan ebenso wie Indol. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in feinen, rothen, dunklen Nadeln. In salzsaurer Lösung erzeugt Zink bei längerem Kochen die ölige *Hydrobase*, welche mit Wasserdampf leicht übergeht, mit Mineralsäuren beständige *Salze* bildet und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. — *Acetophenonmethylphenylhydrazin* ergiebt sich aus äquimolekularen Mengen Acetophenon und Methylphenylhydrazin durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade, oder etwa 12stündiges Stehenlassen in der Kälte, in Krystallen, welche nach dem Umlösen mit Ligroïn bei 49 bis 50° schmelzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, heifsem Ligroïn und Alkohol lösen. Es zersetzt sich theilweise bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke. Kalte, rauchende Salzsäure nimmt die Verbindung unverändert auf. Beim Erwärmen dieser Lösung wird das Hydrazid wieder in seine näheren Bestandtheile gespalten. Durch fünfstündiges Erhitzen des Acetophenonmethylphenylhydrazins mit 5 Thln. Chlorzink auf 130° wurde *Pr 1 n, 2-Methylphenylindol*, $C_6H_4{=}[-CH{=},-N(CH_3)-]{\equiv}C(C_6H_5)$, erhalten, welches man aus der Schmelze durch Lösen in wenig Wasser und Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether, Verdunsten des Extractes und Destilliren im

Vacuum als hellgelbes, erstarrendes Oel gewinnt. Letzteres wird nach dem Erstarren mit wenig Ligroïn bei 0° gewaschen, sodann aus heifsem Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Das Pr 1 n, 2-*Methylphenylindol* bildet derbe, zugespitzte Prismen vom Schmelzpunkt 100 bis 101°. Es läfst sich unzersetzt destilliren und geht mit Wasserdampf sehr schwer über. Es löst sich ziemlich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, heifsem Alkohol, Ligroïn und kalter concentrirter Salzsäure. Wasser fällt den Körper aus letzterer Lösung wieder aus. Die salzsaure Lösung färbt den Fichtenspan sofort rothviolett. Die Farbe geht später ins Bläuliche über. Gegen Salpetersäure und Pikrinsäure verhält sich der Körper ähnlich wie obiges Dimethylindol. — Methylphenylhydrazin und *Acetessigäther* reagiren unter Ausscheidung von Wasser und *Methylphenylhydrazinacetessigäther*, $(C_6H_5, CH_3)N-N{=}C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$, auf einander. Die Reingewinnung der letzteren Verbindung gelang nicht. Das Rohproduct bildete ein rothgelbes, nicht krystallisirendes, auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbares Oel, welches sich mit Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn in jedem Verhältnisse mischt und sich in Säuren, namentlich in concentrirten, löst. Letztere spalten aus ihm, je nach den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen rascher oder langsamer, Methylphenylhydrazin ab. Wässerige Alkalilaugen wirken in der Kälte nur langsam ein. Alkoholische Kalilauge verseift den Körper in der Hitze rasch. Die entstehende *Methylphenylhydrazinessigsäure* wird, nach Verdampfen des Alkohols, durch Essigsäure als dunkles Oel gefällt, welches alkalische Kupferlösung nicht reducirt und durch Mineralsäuren leicht unter Abspaltung von Methylphenylhydrazin zersetzt wird. — Durch Erhitzen des Methylphenylhydrazinacetessigäthers mit 5 Thln. Chlorzink, zunächst einige Zeit auf dem Wasserbade, dann 5 Minuten auf 150°, entsteht der Aethyläther der *Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolcarbonsäure*, $C_6H_4{=}[-C(CO_2H){=}, -N(CH_3)-]{\equiv}C(CH_3)$. Zur Isolirung dieses Aethers wird die Schmelze in ziemlich viel heifsem Wasser gelöst, mit Aether ausgezogen und der Verdunstungsrückstand des letzteren aus einem Gemische gleicher Theile Alkohol und Ligroïn umkrystallisirt. Die resultirenden

feinen, fast farblosen Nadeln (75 Proc. der theoretischen Ausbeute) schmelzen bei 95° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn. Salpetrige Säure wirkt in essigsaurer Lösung nicht ein. Wird dieser Aethyläther 15 Minuten lang mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge gekocht, der Alkohol nach Zusatz von Wasser verjagt und verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, so fällt die freie Carbonsäure aus. Diese wird durch Lösen in verdünnter Alkalilauge, Kochen mit Thierkohle, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in kleinen, farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln gewonnen, welche unter partieller Zersetzung bei 185° schmelzen, sich schwer in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Chloroform lösen. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, den kochendes Wasser nicht zersetzt. Das *Natriumsalz* wird durch concentrirte Natronlauge in feinen, glänzenden Nädelchen ausgefällt. Das leichter lösliche *Kaliumsalz* zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Carbonsäure verhält sich gegen concentrirte Salpetersäure ähnlich wie obiges Dimethylindol, indem in gelinder Wärme ein neuer, in feinen Nadeln krystallisirender *Körper* gebildet wird. Die Carbonsäure färbt in Gegenwart von concentrirter Salzsäure den Fichtenspan intensiv roth. Der oben beschriebene *Aether* der Säure zeigt diese Reaction nicht, ebensowenig wie die übrigen Carbonsäuren des Indols. Beim Erhitzen auf 200 bis 205° zerfällt die Carbonsäure glatt in Kohlensäure und *Pr 1n, 2-Dimethylindol* (siehe oben). — Ein Gemisch von je 1 Mol. *Lävulinsäure-Aethyläther* und Methylphenylhydrazin scheidet nach einiger Zeit Wasser ab. Wenn man dasselbe noch 12 Stunden mit kohlensaurem Kalium trocknet, so entsteht roher *Methylphenylhydrazinlävulinsäure-Aethyläther* als hellgelbes, auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirendes Oel. Derselbe löst sich unverändert in kalten verdünnten Mineralsäuren; beim Erwärmen wird daraus Methylphenylhydrazin abgespalten. Heifse alkoholische Kalilauge verseift den Aether leicht; nach Verjagen des Alkohols fällt Essigsäure die *Methylphenylhydrazinlävulinsäure* als Oel aus. Der *Aethyläther* der *Pr 1n, 2, 3-Dimethylindolessigsäure*, $C_6H_4=[-C(CH_2CO_2H)=,$

$-N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$, wird neben der freien Säure durch Erwärmen des Aethers der Methylphenylhydrazinlävulinsäure mit 5 Thln. Chlorzink auf dem Wasserbade bis zur völligen Mischung und 5 Minuten langes Erhitzen auf 150° erhalten. Die mit heifsem Wasser und wenig Schwefelsäure behandelte Schmelze wird mit Aether extrahirt, dieser Auszug mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die erhaltene wässerige alkalische Lösung neutralisirt. Dabei fällt die freie Dimethylindolessigsäure in geringer Menge aus. Aus der obigen ätherischen Lösung läfst sich durch Verdunsten der *Aethyläther* der Säure als hellgelbes, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Ligroïn lösliches Oel gewinnen. Die Ausbeute an diesem Aether beträgt etwa 60 Proc. vom Methylphenylhydrazinlävulinsäureäther. Wird der neue Aether mit 20procentiger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten lang gekocht, nach Wasserzusatz der Alkohol verjagt und verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, der Niederschlg in verdünnter Alkalilauge gelöst, mit Thierkohle gekocht, wieder durch Schwefelsäure gefällt, sodann in heifsem Alkohol gelöst und Aether hinzugefügt, so resultirt die Dimethylindolessigsäure in feinen, fast farblosen, gegen 188° schmelzenden Blättchen. Dieselbe löst sich schwer in Wasser, Aether und Benzol, viel leichter in heifsem Alkohol und Chloroform. Das *Silbersalz* und das *Kupfersalz* sind weifse resp. grünliche Niederschläge. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht in Wasser, schwer in concentrirten Alkalilaugen löslich. Das *Pikrat* scheidet sich aus heifsem Benzol in rothen, federartigen Aggregaten aus. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction; beim Erhitzen auf 210 bis 215° zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *Pr 1n, 2, 3-Trimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(CH_3)-]\equiv C(CH_3)$, welches aus dem öligen Rohproducte durch Destillation mit Dampf, Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren als hellgelbes Oel gewonnen wird. Dasselbe siedet gegen 280° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, ferner auch merklich in Wasser, namentlich in der Hitze. Die Fichtenspanreaction tritt damit nicht ein. Das *Pikrat*, $C_{11}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, scheidet sich aus heifsem Benzol in dunkelrothen, bei 150° schmelzenden Nadeln aus. Das Trimethylindol

reagirt mit salpetrigsaurem Natrium in Lösung von kaltem Eisessig. Aus der tiefbraunen Lösung fällt Wasser ein dunkles Harz, das kein einfaches Nitrosoamin ist. Concentrirte Salzsäure nimmt das Trimethylindol unverändert auf. — Aus Methylphenylhydrazin (4 Thln.) und *Propylaldehyd* (3 Thln.) entsteht, wenn abgekühlt wird, unter Abscheidung von Wasser *Propylidenmethylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{14}N_2$. Man trocknet das erhaltene gelbe Oel mit Kaliumcarbonat und destillirt es unter vermindertem Druck. Die Verbindung siedet unter 170 mm Druck bei 198° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie bildet ein hellgelbes, angenehm riechendes Oel, welches sich in kalten, concentrirten Säuren unter partieller Spaltung leicht löst. Durch Mischen desselben mit 5 Thln. Chlorzink und mehrstündiges Erhitzen auf 135°, sowie Destillation mit Wasserdampf, Aufnehmen mit Aether, Trocknen mit kohlensaurem Kalium und fractionirtes Destilliren ergab sich *Pr 1n, 3-Dimethylindol*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=,-N(CH_3)-]\equiv CH$, neben einer anderen, weniger Kohlenstoff und mehr Stickstoff enthaltenden, noch näher zu charakterisirenden *Substanz*, deren Beseitigung seither mifslang. Das noch unreine Dimethylindol siedete bei 230 bis 255° und zeigte die Indolreactionen. Es färbte den Fichtenspan intentiv roth und gab ein rothes *Pikrat*.

A. Roder[1]) berichtete über *Indole* aus *m-Hydrazinbenzoësäure*. Die m-Hydrazinbenzoësäure[2]) vereinigt sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, und die Producte werden zum Theil durch Chlorzink in die entsprechenden Indolderivate übergeführt. — Zur Darstellung der m-Hydrazinbenzoësäure suspendirt man zweckmäfsig m-Amidobenzoësäure (100 g) in Wasser (400 g) und Schwefelsäure (190 g concentrirte Säure), trägt die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium unter Kühlung ein, giefst die entstehende Lösung von m-Diazobenzoësäure sofort in eine kalt gehaltene Lösung von Natriumdisulfit (4 Mol. auf 1 Mol. Amidobenzoësäure) und versetzt die zuerst roth, dann schwach gelb gewordene Flüssigkeit in der Kälte mit concentrirter Salzsäure, welche sofort die salzsaure m-Hydrazinbenzoësäure in sehr guter

[1]) Ann. Chem. 236, 164. — [2]) Griefs, JB. f. 1876, 717.

Ausbeute ausfällt. Aus dem einmal aus Wasser umkrystallisirten Salze läfst sich die freie Säure durch essigsaures Natrium abscheiden. — Aus einer Lösung der salzsauren m-Hydrazinbenzoësäure in acetonhaltigem, heifsem Wasser scheidet essigsaures Natrium oder die berechnete Menge Aetzkali sofort die *Aceton-m-hydrazinbenzoësäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, in Krystallen oder als rasch erstarrendes Oel ab. Die aus verdünntem Alkohol oder Aether umkrystallisirte Substanz bildet feine, farblose, bei 150° schmelzende Nadeln. Sie löst sich schwer in Wasser und wird von diesem in der Siedehitze langsam, viel rascher durch Mineralsäuren in Aceton und Hydrazinbenzoësäure gespalten. Alkohol und Eisessig nimmt sie leicht, Aether schwer, Benzol und Ligroïn nicht auf. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt concentrirte Lauge das *Natriumsalz* krystallinisch aus. In der Hitze reducirt die Säure alkalische Kupferlösung. Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit 10 Thln. Alkohol, welcher 10 Proc. concentrirte Schwefelsäure enthält, entsteht der *Aethyläther*, $C_{10}H_{11}N_2O_2(C_2H_5)$, welcher auf Wasserzusatz ausfällt und sich aus Benzol, heifsem Ligroïn oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren läfst. Der Aether schmilzt bei 90 bis 91°, destillirt im Vacuum unzersetzt, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, viel schwerer in kaltem Benzol und Ligroïn. Kochende Natronlauge verseift ihn. Beim Schmelzen der Säure (5 Minuten bei 180°) oder ihres Aethers mit Chlorzink (5 Thln.) entsteht ein *Indolderivat*, welches wahrscheinlich die *Carbonsäure* des *Methylketols* ist. Die schwarzbraune Schmelze riecht stark nach Methylketol und färbt stark den Fichtenspan. Nach der Behandlung mit Wasser nimmt Aether die Carbonsäure auf, deren Reindarstellung seither nicht gelang. Beim Schmelzen zersetzt sich die Säure unter Gasentwickelung und liefert ein Product, das stark die Fichtenspanreaction zeigt. — Beim Zusammenbringen von m-Hydrazinbenzoësäure und *Brenztraubensäure* in schwach salzsaure Lösung fällt sofort *m-Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure*, $C_{10}H_{10}N_2O_4 . H_2O$, aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist und alsdann kleine, wetzsteinförmige, bei 206 bis 208° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet.

Die Verbindung löst sich kaum in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, ziemlich schwer in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in verdünnten Alkalilaugen. Aus der Lösung in concentrirter Natronlauge krystallisirt in der Kälte das *Natriumsalz* aus. Das *Ammoniumsalz* ist gegen kochendes Wasser beständig. Das *Silbersalz* ist ein weifser, leicht veränderlicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* fällt krystallinisch aus und erscheint aus heifsem Wasser in schönen, feinen Nadeln. Beim zweistündigen Kochen mit 10 Thln. eines Gemisches von 9 Thln. absolutem Alkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure geht die Säure vollständig in ihren *Diäthyläther*, $C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$, über, welcher durch Wasser gefällt und aus Ligroïn umkrystallisirt wird. Der Aether schmilzt bei 101 bis 102°, ist in Wasser und verdünnten Alkalien nicht, in Alkohol, Aether und heifsem Benzol leicht löslich. Kochende Alkalilauge verseift ihn ziemlich rasch. Concentrirte Salzsäure spaltet aus ihm m-Hydrazinbenzoësäure ab. Im Vacuum läfst sich der Aether unzersetzt destilliren. Als derselbe mit 1 Thl. trockenem Chlorzink 1 bis 2 Minuten auf 215 bis 220° erhitzt wurde, erfolgte eine lebhafte Reaction, welche ohne ferneres Erwärmen zu Ende ging. Die Schmelze wurde mit Wasser und sehr wenig Salzsäure aufgenommen sowie mit Aether extrahirt. In letzteren ging etwas *Indol*, eine *Indolcarbonsäure* und in überwiegender Menge der *saure Aethyläther* der *Indoldicarbonsäure* über. Der Lösung entzieht Natronlauge die letzteren Körper, welche durch verdünnte Schwefelsäure gefällt werden. Aus dem Niederschlage nimmt siedendes, starkes Barytwasser nur die Indoldicarbonsäure auf. Die aus ihrem ungelöst bleibenden *Baryumsalze* abgeschiedene andere (*Mono-?*) *Carbonsäure* löste sich sehr schwer in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol und gab beim Schmelzen ein Destillat, welches die Fichtenspanreaction stark zeigte. Die Darstellung dieser Säure in völlig reinem Zustande gelang nicht. Der aus der obigen Lösung seines Baryumsalzes beim Neutralisiren krystallinisch ausfallende *Indoldicarbonsäure-Monoäthyläther*, $C_{12}H_{11}NO_4$, bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether schwach gelbe Nädelchen. Er löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol, ziemlich schwer

in Aether, sehr schwer in Wasser und erscheint aus heifsem Eisessig in schönen Nadeln. Alkalilaugen nehmen ihn ziemlich leicht auf und lassen auf Zusatz von concentrirter Natronlauge das *Natriumsalz* in feinen Nadeln ausfallen. Der weifse Niederschlag des *Silbersalzes* zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Oberhalb 250° schmilzt die Verbindung unter Verkohlung und liefert dabei ein stark die Fichtenspanreaction zeigendes Destillat. Wird obiger Aethyläther mit 25 procentiger Kalilauge eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung angesäuert, so fällt die *Indoldicarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_4$, aus. Die aus Aether umkrystallisirte Säure zeigt nicht die Fichtenspanreaction und schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung, wobei ein Destillat resultirt, das zufolge der Fichtenspanreaction *Indol* enthält. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig und erscheint aus denselben in Nadeln. Aether und Wasser nehmen sie schwer, verdünnte Alkalilaugen leicht auf. Das *Silbersalz* ist ein flockiger, farbloser Niederschlag. Der Indoldicarbonsäure kommt eine der beiden Formeln $C_6H_3(CO_2H)_{[3]}$ $=[-NH_{[1]}-C(CO_2H)=CH_{[2]}-]$ oder $C_6H_3(CO_2H)_{[3]}=[-NH_{[1]}-C(CO_2H)$ $=CH_{[6]}-]$ zu. — Derselbe stellte die Verbindungen der *m-Hydrazinbenzoësäure* mit Benzaldehyd, Traubenzucker und Phenylsenföl dar. Als eine Lösung der Hydrazinbenzoësäure in heifsem Eisessig mit Benzaldehyd und dann mit Wasser versetzt wurde, fiel *Benzyliden-m-hydrazinbenzoësäure*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, als schwach gelbliches, bald erstarrendes Oel aus, welches aus verdünntem Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 170 bis 172° (uncorr.) unzersetzt krystallisirt. Der Körper löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Er reducirt Fehling'sche Lösung in der Hitze nicht. Das in Wasser ziemlich schwer lösliche *Natriumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln. Kochende verdünnte Säuren spalten die Verbindung in m-Hydrazinbenzoësäure und Benzaldehyd. — *Phenylglucosazoncarbonsäure*, $C_{20}H_{22}N_4O_8$, entsteht durch 1- bis $1^1/_2$ stündiges Erhitzen von 2 Thln. salzsaurer m-Hydrazinbenzoësäure mit 2 Thln. Traubenzucker, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 20 Thln. Wasser auf dem Wasserbade. Die ausgefallenen Nadeln des Körpers werden aus einer heifsen

Lösung von essigsaurem Natrium umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 206 bis 208° (uncorr.) unter Zersetzung, lösen sich kaum in Wasser und Aether, schwer in heiſsem Alkohol, leicht in heiſsem Eisessig und heiſser Ammoniumacetatlösung, ebenso in verdünnten Alkalien. Concentrirte Natronlauge fällt das *Natriumsalz* in schönen, gelben Nadeln aus. Die wässerigen Lösungen der Salze färben Wolle und Seide schön gelb, welche Farbe nach der Behandlung der Faser mit Säure noch deutlicher hervortritt. Zinkstaub oder Natrium entfärbt die Substanz in alkoholischer Lösung sehr rasch. — Eine mit der berechneten Menge *Phenylsenföl* versetzte Lösung der m-Hydrazinbenzoësäure in Eisessig läſst nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade bei Wasserzusatz die *Monocarbonsäure*, $(CO_2H)C_6H_4-N_2H_2-CS-NH-C_6H_5$, des *Diphenylsulfosemicarbazids* [1]) ausfallen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, farblose, bei 204 bis 205° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildete.

A. Schlieper [2]) stellte *Indole* aus *β-Naphtylhydrazin* [3]) dar. Letzteres verbindet sich analog den einfachen Hydrazinen mit *Ketonen* und *Ketonsäuren*. Die Producte werden durch Chlorzink unter denselben Umständen wie die Derivate des Phenylhydrazins [4]) in indolartige Körper übergeführt, welche als *Naphtindole* bezeichnet werden. Letztere ähneln sehr dem Indol und seinen einfachen Derivaten. Das *β*-Naphtylhydrazin ergab sich nach der von E. Fischer [5]) für die *α*-Verbindung befolgten Darstellungsmethode in einer Ausbeute von mehr als 80 Proc. vom *β*-Naphtylamin. — Zur Darstellung von *Aceton-β-naphtylhydrazin*, $C_{10}H_7N_2H=C(CH_3)_2$, erwärmt man *β-Naphtylhydrazin* mit *Aceton*, bis eine Probe der Lösung alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt, versetzt mit Wasser und verjagt das überschüssige Aceton. Beim Erkalten erstarrt das abgeschiedene, dunkelrothe Oel krystallinisch. Dasselbe wird gewaschen, abgepreſst und aus

---

1) JB. f. 1877, 496. — 2) Ann. Chem. 236, 174. — 3) E. Fischer, dieser JB. S. 1092. — 4) Derselbe, dieser JB. S. 1132 ff., 1136 ff., 1140 ff. — 5) Derselbe, dieser JB. S. 1090.

heifsem Ligroïn krystallisirt, wobei sich schöne, hellgelbe, bei 65,5° schmelzende Prismen ergeben. Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und heifsem Ligroïn, ziemlich leicht und unzersetzt in kalter, verdünnter Salzsäure löslich. An der Luft oxydirt sich die Substanz sehr rasch und zerfliefst dabei zu einem dunklen Oele. — *Aethyliden-β-naphtylhydrazin*, $C_{10}H_7N_2H{=}CH(CH_3)$, erhält man durch Vermischen von 3 Thln. *β-Naphtylhydrazin* mit 2 Thln. *Acetaldehyd* unter lebhafter Reaction und Erstarren der ganzen Masse. Man wäscht letztere mit Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus heifsem Alkohol um, wobei fast farblose, dreieckig tafelförmige Krystalle resultiren. Diese schmelzen bei 128 bis 129°, lösen sich sehr schwer in Aether und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol, Benzol und Chloroform. Der Körper reducirt alkalische Kupferlösung nicht und regenerirt beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure β-Naphtylhydrazin. An der Luft färbt sich die Verbindung mit der Zeit gelb bis braun. — Um die *β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure*, $C_{10}H_7{-}N_2H{=}C(CH_3)CO_2H$, sofort schön krystallisirt zu erhalten, löst man *β-Naphtylhydrazin* in 6 Thln. heifsen Alkohols und setzt etwas mehr als die berechnete Menge *Brenztraubensäure* hinzu. Es scheidet sich dann beim Erkalten jene Säure ziemlich vollständig in gelben Nadeln aus. Diese schmelzen bei 166° unter Abspaltung von Kohlensäure. Sie lösen sich sehr schwer in heifsem Wasser, Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in verdünnten Alkalilaugen und werden durch heifse, concentrirte Säuren zersetzt. Bei einstündigem Kochen der Säure mit 9 Thln. Alkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure entsteht der *Aethyläther* der ersteren, welcher auf Zusatz von Wasser als bald erstarrendes Oel ausfällt und aus heifsem, verdünntem Alkohol in feinen, gelben, bei 131° schmelzenden, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, viel schwerer in Ligroïn löslichen Nadeln erscheint. — In kleiner Menge entsteht *β-Naphtindol*, $C_{10}H_6NH(CH)_2$, beim Schmelzen des *Aethyliden-β-naphtylhydrazins* mit 1 Thl. Chlorzink, in viel besserer Ausbeute aber aus dem *β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäure-Aethyläther*. In letzterem Falle ergiebt sich als

Zwischenproduct *β-Naphtindolcarbonsäure*, welche aber bei der hohen Temperatur der Schmelze gröfstentheils in β-Naphtindol übergeht. Aus letzterem Grunde tritt die Carbonsäure immer nur als Nebenproduct auf, und zwar in um so geringerer Menge, je gröfsere Mengen Material auf einmal verarbeitet werden. Behufs der Darstellung des *β-Naphtindols* erhitzt man 5 g β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäther mit 1 Thl. trockenem Chlorzink auf 195°, bis eine lebhafte Reaction erfolgt ist, behandelt die Schmelze mit Wasser und etwas Salzsäure, und zieht direct mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, sodann verdunsten lassen und das hinterbleibende, dunkelgrüne Oel unter vermindertem Drucke destillirt. Das Destillat führt man in Benzollösung in das *Pikrat*, $C_{10}H_6NH(CH)_2 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, über, welches in dunkelrothen, sehr feinen Nadeln krystallisirt. Letzteres wird wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt, sodann mit verdünntem Ammoniak erwärmt, das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, dieser Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt und dann verdampft. Das reine β-Naphtindol geht unter 200 mm Druck als hellgelbes Oel über. Die Ausbeute betrug nur etwa 7 Proc. vom angewandten β-Naphtylhydrazin. Das Product siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360° und unter einem Druck von 18 mm bei 222° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Diese Lösungen zeigen eine grünblaue Fluorescenz. Wasser löst wenig auf, und zwar mehr in der Wärme als in der Kälte. Auf dem Fichtenspan giebt der Körper mit Salzsäure eine intensiv blauviolette Färbung. Die Verbindung riecht sehr schwach, und zwar ganz anders als Indol. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Natriumnitrit dunkelroth und läfst dann auf Wasserzusatz einen braungelben, flockigen Niederschlag ausfallen. Die Lösung des β-Naphtindols in Eisessig giebt bei tropfenweisem Zusatze von starker, rother Salpetersäure einen dunklen, amorphen Niederschlag. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure verwandelt sich das β-Naphtindol in eine feste Masse. Die gleiche *Substanz* resultirt in schönen, farblosen, krystallinischen Flocken, wenn

eine kalte, essigsaure Lösung des Naphtindols mit concentrirter Salzsäure und Wasser versetzt wird. Der Körper löst sich kaum in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Oxydationsmittel greifen das β-Naphtindol leicht an. Sein oben erwähntes *Pikrat* löst sich kaum in kaltem, dagegen in heifsem Wasser. — Die als Nebenproduct bei der Darstellung kleinerer Mengen β-Naphtindol auftretende β-*Naphtindolcarbonsäure*, $C_{10}H_6NHC_2HCO_2H$, wird am besten durch Zusammenschmelzen von nur je 1 g β-Naphtylhydrazinbrenztraubensäureäthyläther mit 1 bis 2 g Chlorzink erhalten, indem man im Uebrigen wie bei der Darstellung des β-Naphtindols verfährt. Der *Aethyläther* jener Carbonsäure findet sich alsdann in dem mit Aether extrahirten und später destillirten β-Naphtindol vor. Zur Gewinnung der freien Carbonsäure wird jenes eine halbe Stunde mit alkoholischem Kali gekocht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst und und das Filtrat angesäuert. Die hierbei als brauner, krystallinischer Niederschlag resultirende Carbonsäure wird in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, mit Säure abgeschieden und aus verdünntem Eisessig oder Aether umkrystallisirt. Die so resultirenden, feinen, glänzenden, fast farblosen, unter Zersetzung bei 226° schmelzenden Blättchen lösen sich kaum in Wasser, schwer in Aether und kaltem Eisessig, viel leichter in heifsem Eisessig und Alkohol. Das *Natriumsalz* ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln oder Blättchen. Das viel leichter lösliche *Kaliumsalz* wird durch überschüssiges Alkali krystallinisch gefällt. Das *Ammoniumsalz* ist sehr leicht löslich. Das *Silbersalz* ist ein weifser, flockiger, das *Baryumsalz* ein weifser, krystallinischer, auch in heifsem Wasser nur schwer löslicher Niederschlag. Die Säure giebt nicht die Fichtenspanreaction. Aus ihrer kalten Lösung in Eisessig wird durch concentrirte Salpetersäure ein intensiv gelber *Körper* in feinen Nädelchen gefällt, welcher sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst. Diese Lösung giebt mit überschüssigem Bromwasser einen gelben, körnigen Niederschlag. — Erhitzt man *Aceton-β-naphtylhydrazin* mit 2 Thln. Chlorzink auf 175°, so erfolgt nach einer bis zwei Minuten eine

Reaction, die sehr rasch zu Ende geht. Die Schmelze wird mit Wasser und etwas Schwefelsäure behandelt, mit Aether ausgezogen, der Extract verdunstet, der Rückstand in Benzol gelöst und der Verdampfrückstand des letzteren unter 200 mm Druck destillirt, sodann noch fractionirt. Das so gewonnene *Pr 2-Methyl-β-naphtindol*, $C_{10}H_6NHCH{=}C(CH_3)$, siedet unter 223 mm Druck bei 314 bis 320°. Es ähnelt sehr dem β-Naphtindol. An der Luft wird es rasch dunkel. Wasser löst es sehr schwer auf und Wasserdämpfe treiben es ziemlich schwer über. Der Geruch ist schwach, nicht fäcalartig. Alkohol, Aether und Benzol nehmen leicht auf, während heifses Ligroïn nur ziemlich leicht löst. Die Fichtenspanreaction ist wie diejenige des β-Naphtindols. Das *Pikrat* erscheint aus heifsem Benzol in feinen, rothbraunen, unzersetzt bei 176° schmelzenden Nadeln. In Eisessiglösung wird dieses Methylnaphtindol durch salpetrigsaures Natrium leicht angegriffen. Wasser fällt alsdann einen braunen, flockigen Niederschlag. Nascirender Wasserstoff verwandelt dieses Indol glatt in *Hydromethyl-β-naphtol*, $C_{10}H_6CH_2{=}CH{-}CH_3NH$. Zur Darstellung des letzteren behandelt man das Indol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr die blauviolette Fichtenspanreaction zeigt (eine bis zwei Stunden), verdünnt das Filtrat mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge, zieht mit Aether aus und destillirt den Verdunstungsrückstand des letzteren bei vermindertem Druck. Dem Destillate entzieht kalte, sehr verdünnte Salzsäure die Hydrobase, welche durch Alkali als fast farbloses Oel gefällt wird. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 190 bis 200°, fluorescirt in ätherischer Lösung stark blau, erstarrt in einer Kältemischung nicht und besitzt kaum einen Geruch. Ihre *Salze* mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Sulfat* wird aus alkoholischer Lösung durch Aether als allmählich erstarrendes Oel gefällt. Das *Pikrat* erscheint aus Benzol in schönen, gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. In Wasser und Alkohol ganz unlöslich ist das *Chloroplatinat*, welches einen gelben, flockigen Niederschlag vorstellt. Die Hydrobase redu-

cirt Silbernitrat sehr stark und giebt mit salpetriger Säure ein öliges *Nitrosoamin.*

Alkohole der Fettreihe.

G. Bertoni[1]) beschrieb ein Verfahren, nach welchem sich die *Aetherification* durch doppelte Umsetzung[2]) *auf kaltem Wege* durchführen läfst und welches sich vorzüglich dazu eignet, diese Aetherification als *Vorlesungsversuch* zu zeigen. Als ätherificirender Aether mufs ein Nitrosoäther angewandt werden, welcher von einem in Wasser löslichen Alkohol abstammt; die aufser dem neu gebildeten Nitrosoäther entstehenden Verbindungen müssen in Wasser löslich sein. Diesen Bedingungen genügen die *Salpetrigsäureäther des Glycerins*, des *Aethylens* und andere von geringerer Wichtigkeit. Die Umsetzung erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:

$$CH_2ONO-CHONO-CH_2ONO + 3ROH = 3RONO$$

Salpetrigsäure-Glycerinäther, unlöslich und zersetzbar durch Wasser; Alkohol, löslich in Wasser; Neuer Salpetrigsäureäther, unlöslich in Wasser

$$+ CH_2OH-CHOH-CH_2OH.$$

Glycerin, löslich in Wasser

Zur Ausführung des Versuchs kühlt man eine bestimmte Menge Glycerintrinitrit in einem starkwandigen Glasrohre auf einige Grade unter Null ab und setzt den ebenfalls abgekühlten Alkohol vorsichtig zu, so dafs sich zwei Schichten bilden, welche beim Umschütteln verschwinden. Nach einigem Stehen in Eiswasser trennt sich die Flüssigkeit wieder in zwei Schichten, unten befindet sich das Glycerin, oben eine gelbe, bewegliche Flüssigkeit: der gesuchte Nitrosoäther. Man setzt dann kaltes Wasser hinzu, hebt den Nitrosoäther ab, wäscht denselben erst mit schwach alkalischem, danach mit reinem Wasser, läfst über

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 175; Ann. chim. farm. [4] 3, 166. — [2]) JB. f. 1882, 646; f. 1883, 853; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 f.

wasserfreiem, salpetersaurem Kalk stehen und erhält ihn endlich durch Destillation völlig rein. Es können auf diese Weise in wenigen Minuten die *Nitrosoäther* des *Aethylalkohols*, des *Propylalkohols*, des *Iso-* und des *tertiären Butylalkohols*, des *Allylalkohols* u. s. w. in reichlicher Menge bereitet werden.

Derselbe [1]) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung: „*Neue Untersuchungen über die Aetherification durch doppelte Umsetzung*", deren Inhalt sich theils mit dem der vorstehend besprochenen Arbeit deckt, theils schon früher [2]) mitgetheilt wurde.

Die Mittheilung von A. Saytzeff [3]) über die Synthese *tertiärer Alkohole* aus *Ketonen* ist auch in einer anderen Zeitschrift [4]) veröffentlicht worden.

De Forcrand [5]) beschrieb eine Verbindung des *Methylalkohols* mit *schwefelsaurem Kupfer*. Schüttelt man feingepulvertes Kupfersulfat andauernd mit reinem, wasserfreiem Methylalkohol, so verwandelt sich ersteres vollständig in kleine, schwach blaugrünlich gefärbte Krystalle, welche dem überschüssigen Methylalkohol eine blaugrünliche Farbe ertheilen [6]). Dieselben sind *Methylalkohol-schwefelsaures Kupfer*, $CH_3OH . {}^1/_2 CuSO_4$ [7]). Beim Erhitzen auf 200° entweicht der Methylalkohol. Wird die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit verdampft, so scheidet sich noch eine kleine Menge der Krystalle aus. Die *Lösungswärme* des Körpers wurde zwischen 8 und 10° zu + 5340 cal. für ein Aequivalent (= 111,7 g) gefunden. Die Homologen des Methylalkohols bilden ähnliche Verbindungen nicht.

Derselbe [8]) stellte eine Verbindung von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* dar. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol unter beträchtlicher Wärme-Entwickelung auf, so dafs gekühlt werden mufs. Verdampft man die Lösung bei 135° in einem Strome von trockenem Wasserstoffgas, so hinterbleibt ein fester, weifser

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 15, 27. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 905 (Bertoni und Truffi). — [3]) JB. f. 1885, 1155 f. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.). — [5]) Compt. rend. 102, 551. — [6]) Vgl. JB. f. 1882, 641 (Klepl). — [7]) De Forcrand bedient sich in dieser, sowie in den folgenden Abhandlungen noch der alten Formeln. — [8]) Compt. rend. 102, 1397.

Körper, welcher in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt. Diese Verbindung ist *Methylalkohol-Baryumoxyd*, $2CH_3OH.{}^3/_2BaO$, wahrscheinlich identisch mit einer von Dumas und Peligot[1]) hergestellten Verbindung $2CH_3OH.BaO$. Die *Bildungswärme* des Körpers $2CH_3OH.{}^3/_2BaO$ beträgt + 31250 cal. Ein Zusatz von wenig Wasser zu der Lösung des Baryts in Methylalkohol hindert das Entstehen der Verbindung nicht, der Methylalkohol darf sogar 2 bis 3 Proc. Wasser enthalten, da bei der Destillation der Lösung das Wasser zugleich mit dem Alkohol weggeführt wird.

Derselbe[2]) machte eine Mittheilung über die Einwirkung von *Baryumoxyd* auf *Methylalkohol*. Wenn man die vorstehend erwähnte Lösung von Baryumoxyd in Methylalkohol nicht auf 135° erhitzt, sondern dieselbe in der Kälte über Schwefelsäure oder geschmolzenem Aetzkali verdunsten läfst, so scheidet sich eine andere *Verbindung* von *Methylalkohol* mit *Baryumoxyd* aus, welcher die Formel $2CH_3OH.BaO.2H_2O$ zukommt. Dieser Körper bildet kleine, glänzende Prismen, er löst sich in Wasser und in Methylalkohol. Aus letzterer Lösung scheidet er sich beim Verdampfen in der Kälte unverändert aus, beim Erhitzen der Lösung auf 135° entsteht die bereits beschriebene Verbindung $2CH_3OH.{}^3/_2BaO$ [3]). Aus der *Bildungswärme* des Körpers $2CH_3OH.BaO\ 2H_2O$ (siehe die Originalabhandlung) erklärt es sich, warum gerade dieser Körper und nicht das Baryummethylalkoholat entsteht.

Engel[4]) hat ein krystallisirtes „*Kaliumalkoholat*“ dargestellt. Eine alkoholische Kalilösung verhält sich bald wie eine wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd, bald so, als ob sie Kaliumäthylat enthielte. Trägt man in absoluten Alkohol geschmolzenes Kalihydrat bis zur vollständigen Sättigung ein, so bilden sich zwei Schichten, deren untere eine wässerige Kalilösung und deren obere die alkoholische Kalilösung darstellt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich bei andauerndem Abkühlen auf 0° Krystalle

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 58, 17 (1835). — [2]) Compt. rend. 102, 1557. — [3]) Siehe diesen JB., diese Seite. — [4]) Compt. rend. 103, 155.

in reichlicher Menge aus. Diese Krystalle bilden grofse Blätter, sie sind schön weifs, fühlen sich fettig an und zersetzen sich sehr rasch an der Luft. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel $KOH.2C_2H_5OH$ zu. Engel schlägt vor, diese Verbindung, in welcher der Alkohol gleichsam die Rolle des Krystallwassers spielt, *Kaliumalkoholat* zu nennen, dagegen (wie üblich) *Methylate*, *Aethylate* u. s. w. diejenigen Körper, welche durch Substitution des Hydroxylwasserstoffes von Alkoholen durch Basen entstehen. Das *Kaliumalkoholat* hält sich nur in geschlossenen Gefäfsen bei 0° unverändert, schon bei etwa 30° geht es langsam in Kaliumäthylat über. Gegen 60° schmelzen die Krystalle und zersetzen sich, wobei sich wieder zwei Schichten, unten eine wässerige, oben eine alkoholische Kalilösung, bilden; bei 120 bis 130° geht diese Zersetzung rasch vor sich. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung $KOH.2C_2H_5OH = C_2H_5OK + C_2H_5OH + H_2O$. Beim Abkühlen erstarrt die erwähnte alkoholische Lösung zu einer Masse von feinen, sehr zerfliefslichen Krystallen, welchen die Formel $C_2H_5OK.C_2H_5OH$ zuzukommen scheint. — Hierzu bemerkte C. J. Maumené [1]), dafs Er bereits im Jahre 1872 [2]) durch Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Alkohol in einer Wasserstoffatmosphäre ein krystallisirtes *Kaliumalkoholat* dargestellt habe, welches auf 100 Mol. KOH 244 Mol. Alkohol enthielt.

Ch. Göttig [3]) untersuchte das Verhalten des *Essigsäure-Aethyläthers* gegen Kalium- und Natriumhydrosulfid. Beim Erhitzen von Kaliumhydrosulfid in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Essigäther im Wasserbade entstanden als Reactionsproducte Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Kalium und essigsaures Kalium; beim Erhitzen beider Substanzen im hermetisch geschlossenen Gefäfse auf 100° liefsen sich aufser den vorstehend erwähnten Verbindungen noch Spuren von *Aethylsulfid* und Kaliumsulfureten nachweisen. Ebenso verlief die Einwirkung des alkoholischen Natriumhydrosulfids auf Essigäther. Die Um-

---

[1]) Compt. rend. **103**, 215. — [2]) Les Mondes, 19. December 1872; Traité de la theorie générale, S. 153; in den Jahresbericht nicht übergegangen. — [3]) J. pr. Chem. [2] **33**, 90.

setzungsproducte waren hauptsächlich: Schwefelwasserstoff, essigsaures und unterschwefligsaures Natrium, sowie Schwefelverbindungen des Natriums. Die Zersetzung des Essigäthers — und wohl auch seiner Homologen — durch Alkalihydrosulfide verläuft also *nicht* entsprechend der Einwirkung der Alkalihydroxyde, sondern es wird der Essigäther erst *nach* der Zersetzung der Alkalihydrosulfide zerlegt[1]).

E. Mulder[2]) untersuchte das Verhalten von *Bromcyan*[3]) sowohl gegen reinen, wie gegen gewöhnlichen *Aethylalkohol*, und kam dabei zu folgenden Resultaten. Beim Erhitzen von Bromcyan mit Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 80° entsteht viel *Kohlensäure*, welche beim Oeffnen der Röhren entweicht, aufserdem bilden sich *Bromammonium*, *Urethan*, *Aethylbromid* und einige neue Verbindungen (siehe unten). Die Entstehung dieser Körper kann man durch folgende Gleichungen erklären:

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & NCBr + C_2H_5OH & = BrH + NCOC_2H_5; \\ \text{II.} & BrH + C_2H_5OH & = BrC_2H_5 + H_2O; \\ \text{III.} & NCOC_2H_5 + H_2O & = NH_2{-}CO{-}OC_2H_5; \\ \text{IV.} & NCBr + 2\,H_2O & = BrNH_4 + CO_2. \end{array}$$

Das Reactionsproduct wird filtrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Es hinterbleibt dann ein krystallisirter Körper, welcher durch heifses Wasser zerlegt wird in eine krystallisirte, in Wasser lösliche *Verbindung* $C_8H_{15}N_2Br_2O_4$ (Schmelzpunkt etwa 121 bis 122°) und eine zweite krystallisirte *Verbindung* $C_7H_{14}N_2O_4$, welche in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol wenig löslich ist und sich gegen 270° zersetzt, ohne zu schmelzen. — Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Bromcyan und Alkohol ebenfalls auf einander ein unter Bildung derselben Producte, mit Ausnahme der Kohlensäure. — *Kohlensäure-Aethyläther* konnte unter den Reactionsproducten nicht auf-

---

[1]) Vgl. die in der Originalabhandlung angegebenen Gleichungen. — [2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 65. — [3]) JB. f. 1885, 586; vgl. auch JB. f. 1885, 606.

gefunden werden. — Wegen der Einzelheiten der sehr ausführlich mitgetheilten Untersuchung muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden.

T. Sandmeyer[1]) machte weitere Mittheilungen über den vom Ihm dargestellten *Unterchlorigsäure-Aethyläther* (*Aethylhypochlorit*[2]), sowie über den *Unterchlorigsäure-Methyläther* (*Methylhypochlorit*). Eine fast quantitative Ausbeute an *Unterchlorigsäure-Aethyläther* wird erzielt, wenn man einen zu diesem Zwecke hergestellten schmalen cylindrischen Scheidetrichter, welcher von aufsen gekühlt werden kann, mit einer Mischung von 1 Thl. Natron, 1 Thl. Alkohol und 9 Thln. Wasser beschickt, den Kühler in eine fast horizontale Lage bringt und dann Chlor einleitet. Der Chlorstrom muſs unterbrochen werden, bevor die Gasblasen ganz unabsorbirt in der Flüssigkeit aufsteigen. Der Aether sammelt sich als gelbe Oelschicht auf der Salzlösung an und kann, nachdem der Apparat senkrecht gestellt worden ist, leicht von derselben getrennt werden. — Das nächst niedere Homologe des vorstehenden Körpers, der *Unterchlorigsäure-Methyläther* (*Methylhypochlorit*) entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4 Thln. Natron, 3 Thln. Methylalkohol und 36 Thln. Wasser, welche sich in dem eben erwähnten Apparate befindet. Der Methyläther entweicht als ein Gas, welches sich durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz zu einer stark gelb gefärbten, sehr flüchtigen und durchdringend nach Chlor riechenden Flüssigkeit verdichten läſst. Mit Methylalkohol kann dieselbe ohne Zersetzung gemischt werden. Der *Unterchlorigsäure-Methyläther* ist sowohl als Gas, wie in flüssiger Form äuſserst explosiv. Der verflüssigte Aether siedet bei 12° ($b = 726$ mm). — Leitet man Schwefeldioxyd in Unterchlorigsäure-Aethyläther, so bildet sich *Monochlorsulfosäure-Aethyläther*, $C_2H_5OSO_2Cl$[3]), ebenso entsteht *Monochlorsulfosäure-Methyläther*, CH_3OSO_2Cl, wenn gasförmiges, getrocknetes Methylhypochlorit und trockenes Schwefeldioxyd in ein gekühltes Kölbchen geleitet werden. Der

---

[1]) Ber. 1886, 857. — [2]) JB. f. 1885, 1159. — [3]) JB. f. 1876, 330; f. 1880, 905.

Chlorsulfosäure-Methyläther, eine wasserhelle Flüssigkeit, siedet, entgegen der Angabe Berend's[1]), vollkommen unzersetzt bei 132 bis 133° (b = 722 mm).

T. Sandmeyer[2]) hat ferner, ausgehend von dem Aethyl- und Methyläther der unterchlorigen Säure, neue Abkömmlinge der Kohlensäure dargestellt. Bei der Einwirkung von Aethylhypochlorit auf Cyankaliumlösung trat eine heftige Reaction ein, jedoch gelang es nicht, ein Umsetzungsproduct in reinem Zustande zu erhalten. Dagegen bildet sich bei der Einwirkung von Unterchlorigsäure-Aethyläther im Entstehungszustande auf Cyankalium *Chlorimidokohlensäure-Aethyläther*, $Cl-N=C=(OC_2H_5)_2$. Zur Darstellung dieses Körpers löst man 80 g Natron und 80 g Cyankalium in 600 g Wasser, fügt 200 g Alkohol hinzu und leitet unter Kühlung Chlor ein, und zwar so lange, bis rothes Lackmuspapier eben nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende Oel krystallisirt auf Zusatz von kaltem Wasser. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgeprefst und aus Aether umkrystallisirt; es werden derart 45 bis 50 g der reinen Verbindung erhalten. Der *Chlorimidokohlensäure-Aethyläther* krystallisirt sehr leicht in grofsen, farblosen Prismen, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen und in kleinen Stücken auf Wasser lebhaft rotiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 39°; bei der Destillation zersetzt er sich. Schwefelwasserstoff spaltet ihn bei Gegenwart von Wasser unter Schwefelabscheidung glatt in Chlorammonium und Kohlensäure-Diäthyläther; verdünnte Schwefelsäure zersetzt ihn in Kohlensäureäther, schwefelsaures Ammonium und Chlorstickstoff; dagegen ist er gegen Alkalien sehr beständig. — Der *Chlorimidokohlensäure-Methyläther*, $Cl-N=C=(OCH_3)_2$, wird ebenso wie die entsprechende Aethylverbindung, jedoch unter Anwendung von Methylalkohol, dargestellt und entsteht zunächst als ein Oel, welches in der Reactionsflüssigkeit zu Boden sinkt. Durch Schütteln mit Natronlauge gereinigt und mit Kaliumcarbonat getrocknet, erstarrt es beim Abkühlen zu einer weifsen Krystall-

[1]) Vgl. JB. f. 1876, 330. — [2]) Ber. 1886, 862.

masse vom Schmelzpunkt 20°. Schüttelt man Chlorimidokohlensäure-Aethyläther mit einer wässerigen Lösung von arsenigsaurem Kalium (wobei die Temperatur der Mischung 50° nicht übersteigen darf), so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches, sobald es sich in Wasser klar löst, abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und filtrirt wird. Der so erhaltene *Imidokohlensäure-Aethyläther*, $H-N=C=(OC_2H_5)_2$, ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, deren Geruch an Trimethylamin erinnert und welche sich aus nicht zu verdünnter wässeriger Lösung durch Alkalien abscheiden läfst. Mit Säuren zusammengebracht, zerfällt der Imidoäther in Ammoniak und Kohlensäureäther; beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die trockene ätherische Lösung desselben bildet sich ein *Chlorwasserstoffsäure-Additionsproduct*, eine dicke, zähe Flüssigkeit, welche sich nicht in Aether, aber leicht in Wasser löst und für sich erhitzt unter stürmischem Aufkochen glatt in *Chloräthyl* und *Urethan* zerfällt. Kocht man Imidokohlensäure-Aethyläther am Rückflufskühler mit wässerigem Ammoniak, so bildet sich *Guanidin*. Unterchlorigsaure Salze führen die Imidoverbindung wieder in ihr Chlorimid über. Die bei Einwirkung von salzsaurem Anilin, sowie von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf Imidokohlensäure-Aethyläther entstehenden Körper konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. — *Imidokohlensäure-Methyläther*, $H-N=C=(OCH_3)_2$, bildet sich durch Reduction des Chlorimidokohlensäure-Methyläthers mit arsenigsaurem Kali. Die in der Reactionsflüssigkeit gelöste Imidoverbindung wird derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Beim Abdestilliren des Aethers geht der gröfste Theil des Imidokohlensäure-Methyläthers mit den Aetherdämpfen über. Von seiner homologen Aethylverbindung unterscheidet sich der Methyläther besonders durch seine gröfsere Flüchtigkeit und Löslichkeit. Aus wässeriger Lösung läfst er sich durch Alkalien nicht wieder abscheiden.

Die Abhandlung von A. Wurtz und A. Henninger[1]) über

---

[1]) JB. f. 1885, 1168.

die Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* auf *cyansaures Kalium* ist auch in ein anderes Journal [1]) übergegangen.

L. Lindet [2]) stellte *Chlorgoldphosphorigsäureäther* dar, welche sich von einer hypothetischen Chlorgold-phosphorigen Säure, $AuCl.P(OH)_3$, ableiten. Wenn man trockene Krystalle von Chlorgold-Chlorphosphor [3]) vorsichtig in absolutem Alkohol löst und dann Wasser zusetzt, so fällt ein farbloses Oel aus, welches gegen -10^0 zu einer weifsen, krystallinischen Masse erstarrt. Dieses ist der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther*, $AuCl.P(OC_2H_5)_3$, dessen specifisches Gewicht trotz seines hohen Goldgehaltes (fast 50 Proc.) auffallender Weise nur 2,025 beträgt. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Auflösen von Chlorgold in einer alkoholischen Lösung des Phosphorigsäure-Triäthyläthers [4]) und wird durch Wasser aus dieser Lösung abgeschieden. Der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther* löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, sowie in Ammoniak, mit welchem letzteren er ein *Additionsproduct* der Formel $AuCl . P(OC_2H_5)_3 . 2NH_3$ bildet. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung bei 40^0 hinterbleibt dieses Additionsproduct in kleinen, farrenkrautähnlichen, leicht zerfliefslichen Krystallen. Auch in Kalilauge ist der neue Aether löslich, beim Verdunsten der Lösung erhält man jedoch kein Additionsproduct, sondern neben Krystallen von Kaliumhydroxyd die ursprüngliche, ölförmige Verbindung. Bei 100^0 wird der Aether durch Kalilauge theilweise unter Bildung von Chlorkalium und goldsaurem Kalium (aurite de potasse) zersetzt; beim Eindampfen zur Trockne ist diese Zersetzung eine vollständige; das Gold scheidet sich dann als solches aus. Der *Chlorgoldphosphorigsäure-Triäthyläther* wird durch Belichtung kaum verändert, auf dem Wasserbade kann er einige Zeit erhitzt werden, ohne dafs er sich verändert; oberhalb 100^0 zersetzt er sich, ohne zu kochen und ohne sich zu verflüchtigen. — Auch in trockenem, absolutem Methylalkohol löst sich Chlorgold-Chlor-

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 128. — [2]) Compt. rend. 103, 1014; Bull. soc. chim. [2] 46, 809. — [3]) JB. f. 1884, 452. — [4]) Ann. chim. phys. [3] 44, 52 (Railton); JB. f. 1854, 562.

phosphor unter Temperaturerhöhung auf, beim Abkühlen fällt dann der *Chlorgoldphosphorigsäure-Trimethyläther*, $AuCl.P(OCH_3)_3$, in langen, farblosen, seidenartigen Krystallen aus. Die Krystalle schmelzen bei 100 bis 101° zu einer hellen Flüssigkeit. Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, aber, wenn auch weniger leicht wie die Aethylverbindung, löslich in Alkohol, Aether und Benzol; am Lichte wird er nach einigen Tagen unter Ausscheidung von Gold etwas geschwärzt; beim Erhitzen über 100° zersetzt er sich. — Auch aus *Propyl-*, *Butyl-* und *Amylalkohol* und Chlorgold-Chlorphosphor entstehen ölförmige und unlösliche Verbindungen.

Nach E. Börnstein [1]) entsteht beim Behandeln von *Glycerin* mit Quecksilberoxyd und Barythydrat als einziges Reactionsproduct *Glycerinsäure* [2]). Die Oxydation beginnt erst, wenn die Flüssigkeit stark concentrirt und mit Barythydrat nahezu gesättigt ist. Schliefslich wird filtrirt, mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat eingedampft und das nicht angegriffene Glycerin dem dickflüssigen Rückstande durch Auswaschen mit Alkohol entzogen. Aus dem zurückbleibenden glycerinsauren Baryum wird durch quantitative Zersetzung mit Schwefelsäure die Glycerinsäure gewonnen. Das aus derselben dargestellte *glycerinsaure Calcium*, $(C_3H_5O_4)_2Ca$ $.2H_2O$, bildet weifse, glänzende Krystallblättchen. Aus 100 Thln. Glycerin wurden 43,4 Thle. Glycerinsäure erhalten.

L. Storch [3]) versuchte durch Einwirkung von Ammoniak und einem Condensationsmittel auf *Glycerin* nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese [4]) nachgebildeten Verfahren [5]) zu Basen der Pyridinreihe zu gelangen. Er erhitzte demnach schwefelsaures Ammoniak, welches sich bei höher Temperatur dissociirt, und englische Schwefelsäure mit Glycerin und erhielt so ein gelblich gefärbtes, schwach ammoniakalisch riechendes Destillat, in welchem *Pyridin*, *β-Picolin* und ein *Lutidin* nachgewiesen werden konnten. Im Destillationsrückstande waren nur

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 186 (Ausz.). — [2]) JB. f. 1858, 429 ff., 433; f. 1861, 668; f. 1862, 451; f. 1864, 370; f. 1867, 401; f. 1868, 452; f. 1876, 555, 776; f. 1880, 777 f.; f. 1881, 507, 694; f. 1882, 1119. — [3]) Ber. 1886, 2456. — [4]) JB. f. 1880, 946 f.; f. 1881, 910. — [5]) Vgl. auch JB. f. 1882, 498 (Zanoni).

sehr geringe Mengen flüchtiger Basen, wohl theilweise *Oxybasen* der *Hydropyridinreihe*, enthalten. Ebenso wie schwefelsaures wirkt auch phosphorsaures Ammoniak. — Erhitzt man Glycerin mit oxalsaurem Ammonium, so entsteht neben Cyanammonium, kohlensaurem und ameisensaurem Ammoniak hauptsächlich *Cyangas*.

Nach De Forcrand[1]) erhält man *Natriumglycerinat*, $C_3H_7O_3Na$, durch Erhitzen der *Verbindung* $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O$, welche bei der Einwirkung von *Glycerin* auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung entsteht, im Wasserstoffstrome auf 120°. Die *Lösungswärme* dieser beiden Verbindungen ergab sich bei 16°: für $C_3H_7O_3Na = + 1070$ cal., für $C_3H_7O_3Na.C_2H_6O = - 1080$ cal.

A. Pfungst[2]) untersuchte die Einwirkung von *Mononitromethan*[3]) auf *Chlorhydrine*. — Ueber einen Theil dieser Arbeit, betreffend die Bildung des *Ameisensäure-Dichlorhydrinäthers* (*Formyldichlorhydrin*), $CH_2Cl-CH(OCHO)-CH_2Cl$, aus Glycerin-α-dichlorhydrin und Nitromethan, sowie über die Umwandlung dieses Dichlorhydrinäthers in *Ameisensäure-Glycerinäther* (*Glycerinmonoformin*[4]) ist bereits[5]) berichtet worden. — Formyldichlorhydrin, mit in Benzol vertheiltem essigsaurem Silber auf 150° erhitzt, geht in *Acetodichlorhydrin*, $CH_2Cl-CH(OC_2H_3O)-CH_2Cl$,[6]) über, indem die Formylgruppe durch Acetyl ersetzt wird. Das Acetodichlorhydrin siedet im Vacuum (unter 20 bis 25 mm Druck) bei etwa 142°. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn α-Dichlorhydrin (1 Mol.) mit *Mononitroäthan* (2 Mol.[7]) 20 Stunden lang im Rohr auf 160 bis 170° erhitzt wird. Als Nebenproducte bilden sich Chlorammonium und Kohlensäure. Auch durch Einwirkung von Säureradical-Chloriden auf Formyldichlorhydrin kann das Formyl dieses Körpers durch andere Säureradicale ersetzt werden. So bildet sich beim Kochen von Formyldichlorhydrin mit überschüssigem Benzoylchlorid neben Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd *Benzoyldichlorhydrin*, $CH_2Cl-CH(OCOC_6H_5)$

---

[1]) Compt. rend. 103, 596. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 27. — [3]) JB. f. 1872, 287, 296. — [4]) JB. f. 1869, 382. — [5]) JB. f. 1885, 769 f. — [6]) JB. f. 1871, 402 (Dichloracetin). — [7]) JB. f. 1872, 288 f.; f. 1874, 330; f. 1875, 258; f. 1878, 429; f. 1882, 452.

$-CH_2Cl$[1]), welches im Vacuum zwischen 215 bis 225° siedet. Nitromethan wird durch andauerndes Erhitzen mit trockenem Chlorwasserstoffgas auf 130 bis 140° vollständig in Ammoniak (bezw. Chlorammonium) und Kohlensäure zerlegt: $CH_3NO_2 + HCl = NH_3HCl + CO_2$. Die Einwirkung des Nitromethans auf Dichlorhydrin verläuft nach einer sehr complicirten Reaction. — Langsamer wie auf das Dichlorhydrin wirkt Nitromethan (1 Mol.) auf *Glycerin-α-monochlorhydrin* (2 Mol.) ein. Nach 20 stündigem Erhitzen auf 180° war neben Chlorammonium und Kohlensäure ein unter 20 bis 25 mm Druck zwischen 185 bis 195° siedendes Oel, das *Glycerinmonochlordiformin*, $CH_2Cl-CH(OCHO)-CH_2(OCHO)$, entstanden, aus welchem sich durch Verseifen mit Kalilauge und darauf folgende Destillation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure Ameisensäure abscheiden liefs. — Als *Aethylenchlorhydrin* (1 Mol.) mit *Nitromethan* (2 bis 3 Mol.) zehn Stunden lang auf 200° erhitzt wurde, bildeten sich ebenfalls Chlorammonium und Kohlensäure und es konnte aufserdem ein unter 25 mm Druck zwischen 145 bis 155° siedendes Oel von der Formel $C_5H_9O_3Cl$ gewonnen werden, welches seines hohen Siedepunktes wegen (etwa 220° bei gewöhnlichem Luftdrucke[2]) als ein *Derivat* des *Diäthylenalkohols*, $ClCH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OCHO$, aufzufassen ist, und sich durch grofse Unbeständigkeit auszeichnet. Die Verbindung bildet sich stets nur in geringer Menge. — Es werden also die Hydroxylwasserstoffatome der Chorhydrine zwei- und dreiwerthiger Alkohole beim Behandeln mit primären Nitroverbindungen durch das Radical derjenigen fetten Säuren ersetzt, welche aus den Nitrokörpern durch Einwirkung wässeriger Mineralsäuren entstehen.

W. H. Greene[3]) veröffentlichte eine *Prioritätsreclamation* bezüglich des *Dioxyäthylmethylens* (*Methylendiäthyläther*[4]), welche gegen L. Henry gerichtet ist. Nach Greene ist das Dioxyäthylmethylen von Henry[5]) aus Natriumäthylat und Methylen-

---

[1]) JB. f. 1865, 503. — [2]) Das kohlenstoffreichere *Aethylenacetochlorid* siedet schon bei 145°. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 164. — [4]) JB. f. 1879, 490 f. (Greene, Dioxyäthylmethylenäther); JB. f. 1883, 852 (Pratesi). — [5]) JB. f. 1885, 664 (Diäthyloxymethan).

jodid nicht in reinem Zustande gewonnen worden. — Hierauf entgegnete L. Henry [1]) unter Anführung der von Ihm erhaltenen analytischen Resultate, welche gut auf die Formel des *Dioxyäthylmethylens* stimmen.

L. Godefroy [2]) beschrieb die Darstellung einiger *gechlorten Aether*. — *Monochlorvinyläthyläther*, $CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Wasser und Zinkstaub, welcher durch Eintauchen in schwefelsaures Kupfer mit einem Kupferüberzuge versehen worden ist, auf die durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Kaliumdichromat und Alkohol erhaltene *Verbindung*, $C_6H_{12}Cl_2O_3$, nach der Gleichung $C_6H_{12}Cl_2O_3 + Zn_2 + H_2O = 2ZnO + HCl + C_2H_5OH + CHCl{=}CH{-}O{-}C_2H_5$. Der Monochlorvinyläthyläther ist eine farblose und, frisch dargestellt, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 123° und dem specifischen Gewichte 1,0361 bei 19°, welche süſslich und durchdringend riecht, sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löst und durch Absorption von Brom in den *Monochlordibromdiäthyläther*, $CHClBr{-}CHBr{-}O{-}C_2H_5$, eine gelbe, bei 170 bis 180° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, übergeführt wird. Monochlorvinyläthyläther absorbirt auch Chlorwasserstoffgas und geht dann in *Dichloräther*, $CH_2Cl{-}CHCl{-}O{-}C_2H_5$, über, einen wahrscheinlich mit dem Lieben'schen Dichloräther [3]) identischen Körper. Kochende Salpetersäure oxydirt den Monochlorvinyläthyläther zu Essigsäure und Monochloressigsäure. Ammoniakalisches Silbernitrat wird durch denselben unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. An feuchter Luft verwandelt sich der Monochlorvinyläthyläther allmählich in eine feste, glasartige Masse von der Formel $(C_4H_7ClO)_3 . H_2O$. — Chlor wirkt auf den Monochlorvinyläthyläther unter Bildung von *Trichloräther*, $CHCl_2{-}CHCl{-}O{-}C_2H_5$, ein. Der Trichloräther ist eine Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, gegen 157° unter theilweiser Zersetzung siedet und mit Natriumäthylat *Dichloracetal* giebt. Mit kochender 50 procentiger Kalilösung behandelt, geht der Trichlor-

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 337 (Corresp.). — [2]) Compt. rend. 102, 869. — [3]) JB. f. 1866, 485; f. 1867, 544.

äther über in *Dichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$, welcher bei 145° siedet, im Uebrigen die Eigenschaften des Monochlorvinyläthyläthers hat und aus welchem durch die Einwirkung von Chlor *Tetrachloräther*, $CCl_3{-}CHCl{-}OC_2H_5$ [1]), entsteht. Der Tetrachloräther siedet bei 180 bis 185°; er riecht leicht stechend und aromatisch. Bei der Behandlung mit 50 procentigem, wässerigem Kali entsteht aus ihm der *Trichlorvinyläthyläther*, $CCl_2{=}CCl{-}O{-}C_2H_5$ [2]), eine Flüssigkeit, welche gegen 160° siedet, das specifische Gewicht 1,3322 bei 19° besitzt, in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und Brom sowie Chlor absorbirt. Mit letzterem zusammengebracht, liefert er den *Pentachloräther*, $CCl_3{-}CCl_2{-}O{-}C_2H_5$, eine gegen 190° siedende und an der Luft rauchende Flüssigkeit von stechendem und aromatischem Geruche.

V. Solanina [3]) erhielt durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf *Allylalkohol* einen ungesättigten *Aldehyd*, $C_6H_{10}O$ (Siedepunkt 135 bis 138°), welcher vielleicht mit der durch Condensation des Propylalkohols entstehenden Verbindung identisch ist. Aufserdem bildeten sich Allylchlorid und Allyläther. — Derselbe [4]) stellte durch Einwirkung von 20 procentiger Schwefelsäure oder 10 procentiger Salzsäure auf Allylalkohol *Propylenglycol* [5]) dar. Dieses Glycol wird durch Jodwasserstoffsäure in *Isopropyljodid*, durch Phosphorpentachlorid in *Propylenchlorid* übergeführt.

Die Untersuchung von Bugajew und Wolkow [6]) über das Verhalten des *secundären Butylalkohols* beim Erhitzen u. s. w. ist auch in einem anderen Journale [7]) veröffentlicht worden.

A. Henninger [8]) gab in einer sehr ausführlichen Abhandlung eine Beschreibung von Derivaten des *Erythrits* und der *Ameisensäureäther* (*Formine*) mehrbasischer Alkohole. — Ueber

---

[1]) JB. f. 1866, 485; f. 1871, 389, 513 (dreifach gechlortes Chloräthyloxyäthyliden); f. 1872, 438. — [2]) JB. f. 1872, 304 (Paternò und Pisati). — [3]) Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.). — [4]) Bull. soc. chim. [2] 46, 816 (Corresp.). — [5]) JB. f. 1867, 574; f. 1873, 301; f. 1879, 383; f. 1882, 649. — [6]) JB. f. 1885, 1176 f. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 45, 249 (Corresp.), mitgetheilt von Lwoff. — [8]) Ann. chim. phys. [6] 7, 209.

einen Theil dieser Arbeit wurde bereits[1]) berichtet. — Unter den Producten der trockenen Destillation der Ameisensäureäther des Erythrits befindet sich der Ameisensäureäther (Monoformin) eines nicht gesättigten Glycols, des *Erythrols* (*Crotonylenglycol*, *Erythroglycol*), welcher bei 191 bis 193° siedet. Um das Erythrol aus dieser Verbindung zu gewinnen, verseift man dieselbe mit kochendem Barytwasser, fällt mit Kohlensäure, dampft das Filtrat ein, zieht mit Alkohol aus und rectificirt. Das *Erythrol*, $C_4H_6(OH)_2$, ist eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche in Wasser löslich ist, bei 196,5° siedet und bei 0° das spec. Gewicht 1,06165 besitzt. Als ungesättigte Verbindung ist es im Stande, Brom und Chlor zu binden. Die *Diacetylverbindung* des *Erythrols* (*Erythroldiacetin*), $C_4H_6(OC_2H_3O)_2$, siedet bei 202 bis 203°. Das oben erwähnte *Monoformin* des *Erythrols*, $C_4H_6(OH, OCHO)$, welchem übrigens etwas Diformin, $C_4H_6(OCHO)_2$, beigemischt ist, liefert, mit Wasser auf 200 bis 210° erhitzt, Kohlensäure und etwas *Crotonaldehyd* (Siedepunkt 100 bis 103°). Das *Crotonylen* (*Erythren*), C_4H_6, dessen Bildungsweise früher[2]) erwähnt wurde, ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, sehr intensivem Geruch, welche sich als ungesättigte Verbindung mit 4 Atomen Brom lebhaft zu *Crotonylentetrabromid*, $C_4H_6Br_4$, verbindet. Letzterer Körper krystallisirt aus kochendem Alkohol in rhombischen, durchsichtigen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 115 bis 116°. — Von dem Crotonaldehyd läſst sich dessen gleichzeitig entstandenes Isomeres, das *Dihydrofurfuran*, C_4H_6O [3]), durch fractionirte Destillation trennen. Das Dihydrofurfuran ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 67° und dem spec. Gewicht 0,9663 (0,9684) bei 0°. Die Verbindung ist sehr beständig; beim Erhitzen mit concentrirter Kalilösung auf 180° wird sie nicht angegriffen, mit Brom verbindet sie sich zu *Dihydrofurfurandibromid*, $C_4H_6OBr_2$, welches unter 20 mm Druck bei 95° siedet und in einer Kältemischung zu einer bei 12° schmelzenden Masse erstarrt. — Mit concen-

---

[1]) JB. f. 1884, 937; vgl. auch JB. f. 1873, 333; f. 1874, 306, 549. — [2]) JB. f. 1884, 937; vgl. JB. f. 1863, 507 (Caventou). — [3]) JB. f. 1884, 937.

trirter Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor erhitzt, geht das Dihydrofurfuran quantitativ in das schon von de Luynes[1]) dargestellte *secundäre Butyljodid* (Siedepunkt 120°) über. Läfst man Dihydrofurfuran tropfenweise auf Phosphorpentachlorid fliefsen, so entsteht *Furfuran* (Siedepunkt 31,4 bis 31,6°) gemäfs der Gleichung $C_4H_6O + PCl_5 = 2HCl + PCl_3 + C_4H_4O$. Das Furfuran ist mit dem *Tetraphenol* von Limpricht[2]) identisch und verbindet sich mit Brom zu zwei Bromverbindungen: *Furfuranmonobromid* und *Furfurandibromid*. Letzteres, $C_4H_2OBr_2$[3]), siedet unter 30 mm Druck bei 64 bis 66° und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Blättern vom Schmelzpunkte 5°. — Die Constitution des Furfurans wird durch die Formel O=[-CH-CH=CH-CH-][4]) dargestellt. — Das erste *Anhydrid des Erythrits*, das *Erythran*, $C_4H_8O_3$, findet sich, wie bereits mitgetheilt[5]), theils in der zwischen 200 und 270° nach der Destillation des Erythrolmonoformins übergehenden Flüssigkeit, theils im Destillationsrückstande. Man destillirt im Vacuum, verseift mit heifs gesättigtem Barytwasser, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, concentrirt das Filtrat durch Destillation im Vacuum und fällt das ameisensaure Baryum durch absoluten Alkohol. Jedoch gelang es auch durch oft wiederholtes Rectificiren im luftleeren Raume nicht, ein constant siedendes Product zu erhalten; die Hauptmenge destillirte unter 24 bis 25 mm Druck von 150 bis 158°. Das so erhaltene Erythran geht beim 12 stündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100 bis 110° in *Erythritdichlorhydrin* (S. 1177) über. Erythran entsteht auch beim Erhitzen von Erythrit mit verdünnter Schwefelsäure, sowie in geringer Menge bei der Einwirkung von Salzsäure auf Erythrit. Es siedet unter 18 mm Druck bei 154 bis 155°. — Das *zweite Anhydrid des Erythrits*, $C_4H_6O_2$, entsteht bei der Darstellung des Diäthylerythrits und krystallisirt in schönen, ortho-

---

[1]) JB. f. 1862, 479; f. 1863, 503. — [2]) JB. f. 1870, 538. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1178 (α-Dibromfurfuran). — [4]) Dieselbe entspricht jedoch nicht, wie in der Abhandlung angegeben, der üblichen Thiophenformel S=[-CH=CH-CH=CH-] [*W. S.*]. — [5]) JB. f. 1884, 937.

rhombischen Blättchen, welche bei 175° schmelzen. Dieselbe Verbindung wird auch durch Einwirkung von Natronhydrat auf Erythritdichlorhydrin erhalten [1]). — Das *Erythritmonochlorhydrin*, $C_4H_6Cl(OH)_3$ [2]), krystallisirt in platten Nadeln vom Schmelzpunkte 65 bis 66°; es löst sich in Alkohol, ist aber unlöslich in wasserfreiem Aether. — *Erythritdichlorhydrin*, $C_4H_6Cl_2(OH)_2$ [2]), scheidet sich aus kochendem Aether, in welchem es wenig löslich ist, in kleinen Krystallen, aus Wasser in grofsen, glänzenden Krystallen ab, ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 126,5°, nicht wie de Luynes [3]) angiebt, bei 145°, und siedet unter einem Drucke von 30 mm bei 152°. — *Erythrittetrachlorhydrin* oder *Crotonylentetrachlorid*, $C_4H_6Cl_4$, entsteht beim Einleiten von Crotonylendämpfen in Tetrachlorkohlenstoff, welcher mit Chlor gesättigt ist, oder besser, indem man 10 g Erythrit mit 80 g Phosphorpentachlorid, welche in 50 g Tetrachlorkohlenstoff vertheilt sind, auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 15 Stunden wird das bis 150° Uebergehende im Vacuum abdestillirt und der Rückstand von Neuem im geschlossenen Gefäfse auf 150° erhitzt. Dann setzt man Wasser hinzu und destillirt im Vacuum. Aus der unter einem Drucke von 50 mm zwischen 130 bis 140° siedenden Flüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen Krystalle aus, welche durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden können. Das *Erythrittetrachlorhydrin* (*Crotonylentetrachlorid*) bildet lange, stark riechende Prismen vom Schmelzpunkte 72,5 bis 73°. — *Diäthylerythrit*, $C_4H_6(OH)_2(OC_2H_5)_2$, läfst sich durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf das Dichlorhydrin bei Wasserbad-Temperatur gewinnen. Es schmilzt bei 13,5° und siedet unter 35 mm Druck bei 152°. — Erhitzt man Glycol mit der vierfachen Menge Ameisensäure (specifisches Gewicht 1,16) einige Stunden lang zum Sieden, so entsteht eine Mischung von *Mono-* und *Diameisensäureäther* des *Glycols*, $C_2H_4(OH, OCHO)$ und $C_2H_4(OCHO)_2$, welche sich nach mehreren

---

[1]) Przybytek (JB. f. 1884, 936) erhielt den Körper $C_4H_6O_2$ aus Erythritdichlorhydrin und Kalihydrat als eine farblose, bei 138° siedende Flüssigkeit. — [2]) In der Originalarbeit stehen die nicht richtigen Formeln $C_4H_8(OH)_3Cl$ und $C_4H_8(OH)_2Cl_2$. — [3]) JB. f. 1864, 498.

Destillationen als eine bei 175,5° siedende Flüssigkeit erhalten läfst. In ähnlicher Weise bildet sich beim Erhitzen von Glycerin mit Ameisensäure eine Mischung von *Ameisensäureäthern* des *Glycerins.*

J. Bongartz[1]) machte eine Mittheilung über die Bildung von *Aethenyltrisulfid*, $CH_3-C\equiv S_3\equiv C-CH_3$. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf *Thiacetsäure*[2]) unter langsamer Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Essigsäure. Man erhält sodann Krystalle, welche von anhaftendem Schwefelzink durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser, von anderen Nebenproducten durch Kochen mit Kalilauge befreit und dann aus heifsem Alkohol umkrystallisirt werden. Das *Aethenyltrisulfid* (Schmelzpunkt 224 bis 225°) bildet farblose Krystalle, welche leicht in Aether und Chloroform, schwer in heifsem Alkohol löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Der Körper entsteht nach den Gleichungen: I. $4\,CH_3-COSH = 2\,CH_3-CSSH + 2\,CH_3-COOH$; II. $2\,CH_3-CSSH = C_4H_6S_3 + H_2S$, indem die Thiacetsäure zuvor in Dithioessigsäure und Essigsäure zerfällt. Alkoholisches Kalihydrat und alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirken auf das Trisulfid nur wenig ein; durch Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat entsteht ein sulfonartiger Körper.

J. Rosenberg[3]) hat, wie früher das *Tribromthiophen*[4]), nun auch das *Trichlorthiophen*, $S=[-CCl=CCl-CCl=CH-]$,[5]) dargestellt. Dasselbe entsteht in geringer Menge neben *Tetrachlorthiophen*[5]), wenn man in die Nebenfractionen von der Darstellung des *Dibromthiophens*[6]) anhaltend Chlor einleitet. Das rohe Chlorirungsproduct wird durch Kochen mit alkoholischem Kali gereinigt, und läfst sich durch öfteres Fractioniren schliefslich reines, bei 206 bis 207° siedendes *Trichlorthiophen*, ein schweres Oel, welches die Indopheninreaction[7]) beim Erwärmen zeigt, gewinnen. Durch Einwirkung von geschmolzener Pyroschwefelsäure in der früher

---

[1]) Ber. 1886, 2182. — [2]) JB. f. 1867, 392. — [3]) Ber. 1886, 650. — [4]) JB. f. 1885, 1189. — [5]) vgl. JB. f. 1884, 914 (Weitz: Chlorverbindungen des Thiophens). — [6]) JB. f. 1883, 1770; f. 1884, 913; f. 1885, 1186 f. — [7]) JB. f. 1879, 479; f. 1882, 408; f. 1883, 851, 1769 f.

bei dem Tribromthiophen angegebenen Weise [1]) bilden sich unter Erstarren der sich grün färbenden Mischung weifse, glänzende Krystalle. Beim Behandeln der Masse mit Wasser hinterbleibt ein krystallinischer Körper, das *Trichlorthiophensulfosäureanhydrid*, $[C_4Cl_3S]_2=[-SO_2-O-SO_2-]$, welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Benzol leichter löslich ist und durch langes Kochen mit Wasser, besser mit Alkalien, in die *Trichlorthiophensulfosäure*, $C_4Cl_3S(SO_3H)$, bezw. deren Salze übergeht. — Behandelt man Trichlorthiophen mit rauchender Salpetersäure, so entsteht das Derivat: *Mononitrotrichlorthiophen*, $C_4Cl_3(NO_2)S$, welches aus kochendem Alkohol beim Erkalten in röthlichgelben, verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Der Nitrokörper schmilzt bei 86° und ist leicht in Aether und Benzol, schwieriger in Alkohol löslich.

C. Willgerodt [2]) erhielt *Tetrachlorthiophentetrachlorid* (*Octochlortetramethylensulfid*), C_4Cl_8S, indem Er *Monojodthiophen* [3]) in Chloroform löste und Chlor einleitete, wobei viel Salzsäure entwich und sich Jod ausschied. Letzteres wurde durch Natronlauge entfernt und die Chloroformschicht verdunstet. Der zurückbleibenden, schmierigen, mit Nadeln durchsetzten Masse wurde das anhaftende Oel mittelst kaltem Alkohol entzogen und wurden die rückständigen, fast farblosen Krystalle aus kaltem Chloroform umkrystallisirt, aus welchem sie in grofsen, dicken Prismen oder Platten anschossen. Das *Tetrachlorthiophentetrachlorid* schmilzt unzersetzt gegen 215°, hat einen scharfen, durchdringenden Geruch, läfst sich anscheinend ohne Zersetzung sublimiren und löst sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Alkohol.

V. Meyer [4]) veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über neue Abkömmlinge des *Thiophens* [5]), welche Er zusammen mit Seinen Schülern ausführte. Aus den diesen Abhandlungen vorausgeschickten Bemerkungen sei Folgendes hervorgehoben. Nach Meyer und Pendleton sind die α- und die *β-Thiophensäure*,

---

[1]) JB. f. 1885, 1189. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 150. — [3]) JB. f. 1884, 918, 922; f. 1885, 1572. — [4]) Ber. 1886, 628. — [5]) JB. f. 1883, 1770; f. 1884, 913 f.; f. 1885, 1179 bis 1186

S=[–CH=CH–CH=C(COOH)–], ihren Eigenschaften nach durchaus verschieden [1]), aber alle Derivate dieser beiden Säuren sind unter einander völlig identisch. Stellt man jedoch aus diesen physikalisch durchaus identischen Derivaten der beiden Thiophensäuren durch Kochen mit Alkalilauge wieder die Thiophensäuren selbst dar, so entsteht aus den Derivaten der *α*-Säure wieder *α*-, aus denen der *β*-Säure wieder *β*-Thiophensäure, — eine bis jetzt noch nicht beobachtete Art von Isomerieerscheinungen. — Bei vielfachen Versuchen zur Darstellung von *Thiophendicarbonsäuren* wurde immer nur die bereits bekannte *ββ*-Thiophendicarbonsäure, S=[–C(COOH)=CH–CH=C(COOH)–], [2]) niemals ein Isomeres derselben erhalten. Diderivate des Thiophens, welche bei Sauerstoffzufuhr eine neue Dicarbonsäure hätten liefern müssen, wurden durch Oxydation vollständig zerstört. — Ferner versuchten V. Meyer und W. Mansfeld, ausgehend vom *Diäthylendisulfid*, S=[–CH_2–CH_2–S–CH_2–CH_2–], zu einem Körper der Formel S=[–CH=CH–S–CH=CH–], und V. Meyer und A. Kaiser, ausgehend vom Aethylenchlorhydrin, resp. der daraus dargestellten Verbindung, S(CH_2–CH_2–OH)$_2$, zu einer Substanz von der Formel CH_2=[–CH=CH–S–CH=CH–] zu gelangen. Die betreffenden Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Krekeler, Schleicher, sowie Muhlert fanden, dafs die *Ketone* der Thiophenreihe, welche Fettsäureradicale enthalten, durch Schwefelsäure einerseits in *Fettsäuren* und *Sulfosäuren der Thiophene*, andererseits in *ketonartige Säuren* gespalten werden.

L. Gattermann und M. Römer [3]) untersuchten die Einwirkung von *Acetylchlorid* auf halogensubstituirte *Thiophene*. Wirken 15 g Chloraluminium auf ein Gemisch von 20 g Dibromthiophen [4]), 9 g Acetylchlorid und 40 g Ligroïn ein, so entweicht viel Chlor- und Bromwasserstoff und es entsteht eine schwarze Masse, welche nach dem Abgiefsen des Ligroïns vorsichtig mit Wasser versetzt wird. Das Chloraluminium löst sich dann auf, das hinterbleibende dunkle Oel erstarrt bald zu kleinen Nadeln,

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1185. — [2]) JB. f. 1885, 1183 f., 1199 f., 1378. — [3]) Ber. 1886, 688. — [4]) JB. f. 1885, 1186 f.

welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle gereinigt werden. Man erhält so das *Monobromacetothiënon*, $C_4H_2S=[-Br,-COCH_3]$, farblose, derbe Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche bei 94° schmelzen, sich leicht in heifsem, schwieriger in kaltem Alkohol lösen und mit Wasserdampf leicht flüchtig sind. Bei der beschriebenen Reaction ist also auffallender Weise ein Bromatom durch die Acetylgruppe verdrängt worden. — Das durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin, geschmolzenem essigsaurem Natrium und Wasser auf das Keton entstehende *Monobromacetothiënon-Phenylhydrazid*, $C_4H_2S=[-Br,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Tafeln, welche bei 122° unter Zersetzung schmelzen. Alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt das Monobromacetothiënon zu *Monobromthiophensäure*, $C_4H_2S=[-Br,-COOH]$. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether und warmem Wasser, in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Sie krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, sublimirt leicht in farblosen, perlmutterglänzenden Spiefsen und schmilzt bei 139,5°. — Durch Acetylirung von Monobromthiophen [1]) bei Gegenwart von Chloraluminium erhält man *dasselbe Monobromacetothiënon* wie aus Dibromthiophen; dagegen bildet sich aus Tribromthiophen [2]) und Acetylchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium nur eine geringe Menge *Tetrabromthiophen* [3]). — *Monojodacetothiënon*, $C_4H_2S=[-J,-COCH_3]$, läfst sich aus *Di*- und *Monjodthiophen* [4]) durch Acetylirung in der vorstehend für Dibromthiophen beschriebenen Weise leicht erhalten. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 129° und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Das *Monojodacetothiënon-Phenylhydrazid*, $C_4H_2S=[-J,-C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, scheidet sich aus Alkohol in gelben, bei 134° unter Zersetzung schmelzenden Tafeln aus. — Die durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung aus Monojodacetothiënon entstehende *Monojodthiophensäure* besitzt ein schwer

---

[1]) JB. f. 1883, 1770; f. 1885, 1187. — [2]) JB. f. 1885, 1189. — [3]) JB. f. 1883, 1771. — [4]) JB. f. 1884, 918.

lösliches *Ammoniumsalz*, $C_4H_2S{=}[-J, -COONH_4]$, welches aus Wasser in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt. Die aus dem Ammonsalze abgeschiedene *Monojodthiophensäure*, $C_4H_2S{=}[-J, -COOH]$, krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°, welche in schönen, glänzenden Tafeln sublimiren. — *Monochloracetothiënon*, $C_4H_2S{=}[-Cl, -COCH_3]$, aus Monochlorthiophen [1]) entsprechend dem Bromketon gewonnen, wird am besten durch Destillation im Wasserdampfstrome gereinigt. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 52°. — Das *Monochloracetothiënon-Phenylhydrazid*, $C_4H_2S{=}[-Cl, -C(N_2HC_6H_5)CH_3]$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Tafeln und schmilzt bei 108° unter Zersetzung. Durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wird das Monochloracetothiënon zu *Monochlorthiophensäure*, $C_4H_2S{=}[-Cl, -COOH]$, oxydirt, welche sich in heifsem Wasser ziemlich schwer löst und aus demselben in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 140° krystallisirt. Die Säure sublimirt leicht in schönen Spiefsen.

E. Schleicher hat früher [2]) nachgewiesen, dafs *β-Aethylthiophen* [3]) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in β-Thiophensäure [4]) übergeht. Da nun A. Peter [5]) durch gemäfsigte Oxydation des Acetothiënons die *Thiënylglyoxylsäure* [6]) erhalten hatte, so versuchte E. Schleicher [7]) durch gelinde Oxydation des Aethylthiophens in verdünnter Lösung und in der Kälte zu dem nach der Gleichung $C_4H_3S(CH_2{-}CH_3) + 2O = C_4H_3S(CO{-}CH_3)$ entstehenden Acetothiënon zu gelangen. Auf 2 g Aethylthiophen liefs Er 3,8 g Kaliumpermanganat und 8 g Natron, in 500 ccm Wasser gelöst, einwirken und erhielt derart neben viel unangegriffenem Aethylthiophen und *β-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°) in der That eine geringe Menge *Acetothiënon*, welches durch Ueberführung in das von Peter [8]) zuerst dargestellte *Thiënylmethylacetoxim* als solches erkannt wurde.

---

[1]) JB. f. 1884, 914. — [2]) JB. f. 1885, 1187. — [3]) JB. f. 1884, 922; f. 1885. 1187. — [4]) JB. f. 1884, 1053, 1135; f. 1885, 1196. — [5]) JB. f. 1885, 1634. — [6]) JB. f. 1885, 1196, 1634. — [7]) Ber. 1886, 671. — [8]) JB. f. 1884, 1053.

R. Demuth[1]) stellte ein dem *Thioxen* Messinger's (*ββ-Dimethylthiophen*)[2]) *isomeres Thioxen* dar, indem Er *γ-Thiotolen*[3]) jodirte und das γ-Jodthiotolen dann mit Methyljodid und Natrium in ätherischer Lösung unter Kühlung zusammenbrachte. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether verjagt und der Rückstand fractionirt, wodurch ein von 138 bis 140° (corr.) siedendes *isomeres Thioxen* vom spec. Gewichte 0,9777 bei 21° erhalten wurde. Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte jedoch eine *isomere* Thiophendicarbonsäure [4]) nicht erhalten werden, sondern das isomere Thioxen wurde fast vollständig verbrannt; es bildete sich nur eine kleine Menge harziger Nebenproducte.

Derselbe[5]), welcher bereits früher[6]) aus *γ-Methylacetothiënon*[6]) eine Thiotolenmonocarbonsäure erhalten hatte, versuchte durch vollständige Oxydation des erwähnten Thiënons zu einer Thiophendicarbonsäure zu gelangen, welche ihrer Entstehungsweise nach von der bekannten ββ-Thiophendicarbonsäure, S=[-C(COOH)=CH-CH=C(COOH)-][7]), hätte verschieden sein müssen. Indessen erhielt Er durch Oxydation des γ-Methylacetothiënons mit verschieden grofsen Mengen von übermangansaurem Kalium stets nur eine *Thiotolenmonocarbonsäure*, C_4H_2S=[$-CH_3$, -COOH], welche aus siedendem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 144 bis 145° krystallisirte. Das *Silbersalz*, $C_4H_2S(CH_3, COOAg)$, bildet kurze, farblose Prismen, das *Kalksalz*, $[C_4H_2S(CH_3)COO]_2Ca . 4H_2O$, erhält man leicht durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit fein vertheiltem Kalkspath. Auch durch Oxydation der Thiotolenmonocarbonsäure selbst mit Kaliumpermanganat konnten nur Spuren eines in Nadeln krystallisirenden Körpers gewonnen werden, welcher vor 250° nicht schmolz und seiner geringen Menge wegen auf seine Identität mit einer Thiophendicarbonsäure nicht geprüft werden konnte. — Mit der von Paal[8]) aus

---

[1]) Ber. 1886, 1857. — [2]) JB. f. 1885, 1186, 1198 f.; 1202. — [3]) JB. f. 1885, 1185. — [4]) Vgl. JB. f. 1885, 1199 f., sowie diesen JB. S. 1180 (V. Meyer). — [5]) Ber. 1886, 679. — [6]) JB. f. 1885, 1636. — [7]) JB. f. 1885, 1188 f., 1199 f., 1378. — [8]) JB. f. 1885, 1203.

Theerthioxen gewonnenen *Methylthiophencarbonsäure*, S=[–C(CH₃) =CH–CH=C(COOH)–], ist nach einer von Paal selbst ausgeführten Vergleichung beider Säuren die Thiotolenmonocarbonsäure aus γ-Methylacetothiënon *nicht* identisch. — Ferner suchte Demuth durch vollständige Oxydation und darauf folgendes Entjodiren des Jodäthylacetothiënons zu einer neuen Thiophendicarbonsäure zu gelangen. *Monojodäthylacetothiënon*, $C_4HS(C_2H_5)J(COCH_3)$, bildet sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Jodäthylthiophen bei Gegenwart von Chloraluminium, wobei sich viel Jod ausscheidet, als ein hellbraunes Oel, welches sich beim Fractioniren zersetzt und nach dem Ergebnisse der Analyse als ein Gemenge von Jodäthylacetothiënon mit *ββ-Aethylacetothiënon* zu betrachten ist. — Auch beim Acetyliren des *Monobromäthylthiophens* (siehe unten) scheidet sich viel Brom aus und es entsteht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von *Monobromäthylacetothiënon*, $C_4HS(C_2H_5)Br(COCH_3)$, und *β.β-Aethylacetothiënon*; das Reactionsproduct ist ebenfalls ein braunes Oel. — Das bisher noch nicht dargestellte *Monobromäthylthiophen*, $C_4H_2SBrC_2H_5$ [1]), entsteht neben etwas Tribromäthylthiophen bei vorsichtigem Zusammenbringen von Aethylthiophen mit gesättigtem Bromwasser. Das Einwirkungsproduct wird mit alkoholischem Kali gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, das Monobromäthylthiophen, ein schwach gelbliches Oel, abgehoben und fractionirt; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 195°. — Das vorstehend erwähnte unreine Jodäthylacetothiënon und das Bromäthylacetothiënon wurden mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydirt und die nicht in reinem Zustande erhaltenen jodirten und bromirten Säuren mit Natriumamalgam reducirt. Es entstanden derart halogenfreie Säuren, deren Silbersalze, mit Methyl- resp. Aethyljodid behandelt, in den *Dimethyläther* (Schmelzpunkt 149 bis 150° [2])), resp. in den *Diäthyläther* (Schmelzpunkt 49° [3])) der *ββ-Thiophendicarbonsäure*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1196 f. (Bonz: Tribrom- und Dibromäthylthiophen). — [2]) JB. f. 1885, 1199. — [3]) JB. f. 1885, 1200:

übergingen. Die Versuche, ein Isomeres dieser Säure zu erhalten, waren also nicht gelungen [1]).

F. Ernst [2]) führte den Beweis, daſs der Thiophenkern vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag, durch die Reduction der *Thiophendicarbonsäure* [3]). Zur Gewinnung dieser Säure acetylirte Er das α-Thiotolen und oxydirte das erhaltene *Acetylthiotolen* [*Methylacetothiënon* [4]), vom Siedepunkt 225 bis 233°] mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Dann wurden 2 Thle. der erhaltenen Thiophendicarbonsäure mit 1 Thl. Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst, mit 30 Thln. vierprocentigem Natriumamalgam versetzt und etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird vom Quecksilber abgegossen, mit Aether ausgezogen, mit Salpetersäure neutralisirt, die entstandene neue Säure in Form ihres Silbersalzes ausgefällt, dieses ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Man erhält derart *Tetrahydrothiophendicarbonsäure*, $S=[-CH(COOH)-CH_2-CH_2-CH(COOH)-]$, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden kann und bei 162° (corr.) schmilzt. Nach Klein bildet dieselbe gelblichweiſse, tafelförmig entwickelte Krystalle eines optisch zweiaxigen (vielleicht des monoklinen) Systems. Die Säure besitzt alle Eigenschaften einer Hydrosäure; sie scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung beim Erwärmen Silber ab, schmeckt stark sauer und liefert, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, eine der Gleichung $H_4{\equiv}C_4H_2S(COOH)_2 + H_2SO_4 = C_4H_3S(COOH) + 3H_2O + SO_2 + CO$ entsprechende Menge Kohlenoxyd. Die Säure verhält sich also gegen Schwefelsäure wie die *Hydrophtalsäure* von Gräbe und Born [5]) sowie die *Hydrobenzolcarbonsäuren* Baeyer's [6]). — Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Tetrahydrothiophendicarbonsäure mit trockenem Salzsäuregas

---

[1]) In der Originalarbeit sind die Derivate des *Aethylacetothiënons*, $C_4H_2S(C_2H_5, COCH_3)$, einige Male als Derivate des *Aethylmethylacetothiënons* bezeichnet worden. (*W. S.*) — [2]) Ber. 1886, 3274. — [3]) JB. f. 1885, 1188, 1199 f. — [4]) JB. f. 1885, 1635. — [5]) JB. f. 1866, 411. — [6]) JB. f. 1869, 584 (Hydromellithsäure); JB. f. 1870, 703; f. 1871, 653; f. 1873, 634 (Tetrahydrophtalsäure).

entsteht ein nicht destillirbares Oel, der *Tetrahydrothiophendicarbonsäure-Dimethyläther*, $C_4H_6S(COOCH_3)_2$, welcher auch aus dem Silbersalze der Säure durch Kochen mit Methyljodid in ätherischer Lösung erhalten werden kann. Das Ammonsalz der Hydrosäure wird in concentrirter Lösung durch die Salze der Schwermetalle gefällt; das *Baryumsalz*, $C_4H_6S=(COO)_2=Ba$, krystallisirt in kleinen glänzenden Schüppchen, das *Silbersalz*, $C_4H_6S(COOAg)_2$, ist ein weifses Pulver.

Derselbe [1]) hat vergebens versucht, durch Wiederholung von Synthesen, welche in der Benzolreihe zum Anthracen und Anthrachinon führen, ein *Anthracen* der *Thiophenreihe* zu gewinnen. Durch Einwirkung von o-Toluylsäurechlorid auf *Thiophen* und Chloraluminium erhielt Er ein *Keton*, $C_6H_4(CH_3)-CO-C_4H_3S$, als ein farbloses, nicht ganz ohne Zersetzung flüchtiges Oel; aus Benzoylchlorid und Theerthiolen bei Gegenwart von Chloraluminium entstand ein *Keton*, $C_6H_5CO(C_4H_2S, CH_3)$. Beide Ketone lieferten mit Hydroxylamin *Acetoxime*, gaben beim Kochen Wasser ab, bildeten aber dabei keine anthracenartigen Körper; sondern verharzten vollständig. — Durch Reduction der *Thiënylglyoxylsäure* [2]) mit Natriumamalgam in der Kälte läfst sich die *Thiënylglycolsäure*, $C_4H_3S(CHOH, COOH)$, die Mandelsäure der Thiophenreihe, erhalten. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus Benzol in weifsen Nadeln, zersetzt sich bei der Destillation und schmilzt bei 115°. Durch Oxydation der Säure (beim Kochen mit Braunstein) entsteht etwas *Thiophenaldehyd* [3]). Näher untersucht wurden das in Wasser leicht lösliche *thiënylglycolsaure Baryum* und *Calcium*, sowie das *thiënylglycolsaure Silber*, ein weifser Niederschlag. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gekocht, geht die Thiënylglycolsäure über in *Thiënylessigsäure*, $C_4H_3S(CH_2COOH)$. Etwas freies Jod wird durch schweflige Säure entfernt und die Säure durch Lösen in kohlensaurem Natrium, Wiederausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Sie bildet farblose, in heifsem Wasser, Alkohol und Aether lösliche

---

[1]) Ber. 1886, 3278. — [2]) JB. f. 1885, 1196, 1634. — [3]) JB. f. 1885, 1634.

Krystalle vom Schmelzpunkte 76°. Das *thiënylessigsaure Baryum*, weiſse Krystalle, ist in Wasser löslich, das *thiënylessigsaure Silber* ist ein weiſser Niederschlag.

E. Schleicher [1]) stellte das *Isopropylthiophen*, $C_4H_3S-CH(CH_3)_2$, nach der Methode von Friedel und Crafts [2]) dar durch Einwirkung von Isopropylbromid und Chloraluminium auf die Lösung von Thiophen in Petroleumäther. Nach Beendigung der Reaction wird der Petroleumäther abgegossen, das dickflüssige Einwirkungsproduct durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt und durch Wasserdampf ein farbloses Oel übergetrieben, welches mit Aether aufgenommen wird. Aus dem Rückstande der ätherischen Lösung kann man durch wiederholtes Fractioniren geringe Mengen *Isopropylthiophen* vom Siedepunkte 153 bis 154° (corr.) und dem spec. Gewichte 0,9695 bei 16° [3]) erhalten. Mischt man Isopropylthiophen und Phenanthrenchinon mit Eisessig und setzt concentrirte Schwefelsäure hinzu (Laubenheimer'sche Reaction [4]), so entsteht eine schöne stark violettrothe Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser miſsfarbig wird und dann an Aether keinen violetten Farbstoff abgiebt. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Isopropylthiophen wesentlich von den anderen Homologen des Thiophens mit normalen Seitenketten.

F. Muhlert [5]) gelangte auf folgende Weise zum *Diäthylthiophen*. Er stellte aus Jodthiophen [6]) mittelst der Fittig'schen Synthese *Aethylthiophen* [7]), am letzterem das *Monojodäthylthiophen* [8]) dar, lieſs auf 20 g Jodäthylthiophen und 20 g Aethyljodid 6 g Natrium, in wasserfreiem Aether vertheilt, unter sehr sorgfältiger Kühlung einwirken und destillirte nach Beendigung der Reaction ab. Durch wiederholte Fractionirung des Rohproductes wurde schlieſslich reines, bei 181° (corr.) siedendes *Diäthylthiophen*, $C_4H_2(C_2H_5)_2S$, vom spec. Gewichte 0,962 bei 14° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur) erhalten. Die Ausbeute ist eine schlechte. Die Darstellung *reiner* Brom-

---

[1]) Ber. 1886, 672. — [2]) JB. f. 1877, 320 f. — [3]) Nach V. Meyer und Kreis (JB. f. 1884, 922) hat das normale Propylthiophen bei 16° das specifische Gewicht 0,974. — [4]) JB. f. 1875, 502. — [5]) Ber. 1886, 633. — [6]) JB. f. 1884, 918. — [7]) JB. f. 1884, 922; f. 1885, 1187. — [8]) JB. f. 1885, 1187.

und Nitroderivate des Diäthylthiophens ist noch nicht gelungen. — *Acetodiäthylthiënon*, $C_4HS\equiv[=(C_2H_5)_2, -COCH_3]$, läfst sich erhalten, wenn 1 g Diäthylthiophen mit 0,6 g Acetylchlorid und 5 g Petroleumäther vermischt und die Mischung in 30 g Petroleumäther, in welchem 2 g Chloraluminium vertheilt sind, getröpfelt wird. Das zähflüssige Einwirkungsproduct wird mit Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Oel durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das *Acetodiäthylthiënon* siedet unzersetzt gegen 250° und geht beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in *Diäthylthiënylacetoxim*, $C_4HS\equiv[=(C_2H_5)_2, -C(NOH)CH_3]$, über. Beim Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Verjagen des letzteren hinterbleibt das Acetoxim als gelbliches, bei hoher Temperatur ziemlich unzersetzt destillirbares Oel.

K. Krekeler[1]) hat Thiophenderivate mit tertiären Wasserstoffatomen in der Seitenkette dargestellt. *Isobutyrothiënon*, $C_4H_3SCOC_3H_7$, entsteht nach der von A. Peter für das Acetothiënon angegebenen Methode[2]) aus Isobuttersäurechlorid und Thiophen bei Gegenwart von Chloraluminium. Es ist ein schweres wasserhelles Oel vom Siedepunkte 232° (corr.), welches sich mit Hydroxylamin zu *Isopropylthiënylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)CH(CH_3)_2$, weifsen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 107 bis 108°, vereinigt. Bei der Oxydation des Isobutyrothiënons mit 0,3 procentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bildet sich kein Ketonalkohol, sondern nur *β-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°[3])); der gröfste Theil des Ketons bleibt unverändert. Erwärmt man Isobutyrothiënon mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure, bis schweflige Säure entweicht, so entstehen nach der Gleichung $C_4H_3SCOC_3H_7 + SO_4H_2 = C_4H_3S(SO_3H) + C_3H_7COOH$ Isobuttersäure und *Thiophenmonosulfosäure*, welche letztere theilweise weiter in *Thiophendisulfosäure* übergeht. — Entsprechend dem Isobutyrothiënon,

---

1) Ber. 1886, 674. — 2) JB. f. 1884, 1052. — 3) JB. f. 1884, 1135 f.; f. 1885, 1187, 1196, 1377.

wurde aus Thiophen und Propionsäurechlorid *Propiothiënon*, $C_4H_3SCOC_2H_5$, ein farbloses Oel vom Siedepunkte 228° (corr.), dargestellt. Das aus Propiothiënon und Hydroxylamin gewonnene *Aethylthiënylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)C_2H_5$, krystallisirt in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56°. Bei der Oxydation mit kalter, sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung läfst sich aus dem Propiothiënon ebenfalls nur *β-Thiophensäure* erhalten. Concentrirte Schwefelsäure spaltet Propiothiënon in Propionsäure und *β-Thiophensulfosäure*, welche leicht in *β-Thiophensulfochlorid* [1]) übergeführt werden kann. Kocht man *Acetophenon* mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen Benzoësäure und Benzolsulfosäure. Dagegen zerfällt, wie von Brunswig nachgewiesen, *Acetothiënon* durch concentrirte Schwefelsäure in Thiophensulfosäure und Essigsäure; es verhalten sich also die *Ketone* des Benzols und Thiophens gegen Schwefelsäure durchaus verschieden.

Nach einer Mittheilung von C. Paal [2]) entstehen *Oxythiophenderivate*, wenn man *γ-Ketonsäuren* mit Phosphorpentasulfid erhitzt. So bildet sich aus *β-Benzoylisobernsteinsäure* [3]) oder *Benzoylpropionsäure* und Phosphorpentasulfid das *Phenyloxythiophen* (*Phenylthiënol*), $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$, aus *β-Acetopropionsäure* (*Lävulinsäure* [4]) und Phosphorpentasulfid das *Oxythiotolen* (*Methyloxythiophen, Thiotenol*), $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C(OH)-]$, welches aus seiner Lösung in Alkalilaugen durch Kohlensäure unverändert ausgefällt wird. Entsprechend der Reduction von Phenol und Kresol durch Phosphortrisulfid zu Benzol und Toluol [5]) wird das Oxythiotolen durch Phosphortrisulfid in *Thiotolen* (*Methylthiophen*) übergeführt [6]).

W. Kues und C. Paal [7]) machten nähere Mittheilungen über die vorstehend erwähnte *Synthese* des *Oxythiotolens* (*Thiotenols*) und des *Thiotolens*. Zur Darstellung des Oxythiotolens,

---

1) JB. f. 1884, 1313. — 2) Ber. 1886, 551. — 3) JB. f. 1883, 1122; f. 1885, 1546. — 4) JB. f. 1877, 691; f. 1878, 718. — 5) JB. f. 1883, 875 (Geuther). — 6) Vgl. JB. f. 1885, 1182 (Synthese des Thiophens aus Bernsteinsäure von Volhard und Erdmann), sowie die folgende Abhandlung. — 7) Ber. 1886, 555.

$CH_3(C_4H_2S)OH$, werden 3 Thle. Lävulinsäure und 2 Thle. Phosphorpentasulfid im Oelbade erwärmt, wobei unter starkem Aufschäumen bei 130 bis 140° ein gelbes Oel destillirt, welches sodann mit Wasserdampf übergetrieben wird. Das erhaltene fast farblose Oel, welches noch etwas Thiotolen enthält, wird durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume vollends gereinigt. Das *Oxythiotolen* (*Thiotenol*), von welchem man so etwa 30 Proc. der theoretischen Ausbeute erhält, ist ein fast farbloses, leicht bewegliches Oel, welches sich schwer in Wasser, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löst. Aus seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge wird es durch Säuren, auch durch Kohlensäure, unverändert ausgefällt. Es ist ziemlich unbeständig und wird durch Licht und Luft bald gelb bis braun gefärbt. Bei gewöhnlichem Luftdrucke siedet die Verbindung unter Zersetzung, im luftverdünnten Raume dagegen unter 40 mm Druck unzersetzt bei 85°. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt das Oxythiotolen eine schön bordeauxrothe Farbenreaction. Der *Essigsäureäther des Oxythiotolens*, $(CH_3, C_4H_2S)-COOCH_3$, entsteht beim Kochen von 1 Thl. Oxythiotolen mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid als ein schwach gelb gefärbtes, bei 208 bis 212° siedendes Oel, welches durch siedende Natronlauge rasch verseift wird. — *Thiotolen* (*Methylthiophen*), $C_4H_3S(CH_3)$, läfst sich durch Erhitzen von 2 Thln. Lävulinsäure mit 3 Thln. Phosphortrisulfid erhalten. Das Destillat wird mit Natronlauge behandelt, das auf der alkalischen Lösung schwimmende Thiotolen abgehoben und durch fractionirte Destillation über Natrium gereinigt. Die alkalische Lösung enthält das gleichzeitig entstandene Oxythiotolen, welches aus derselben durch Ansäuern und Destillation im Wasserdampfstrome leicht abgeschieden werden kann. Behandelt man das Oxythiotolen mit Phosphortrisulfid, so entsteht, wie bereits erwähnt, ebenfalls Thiotolen. Das so gewonnene Thiotolen ist vollständig identisch mit dem von Meyer und Kreis aus Jodthiophen dargestellten *Methylthiophen*[1]). Beim Behandeln mit Brom giebt es ein *Tribromthiotolen*, welches dem

---

[1]) JB. f. 1884, 923.

von Egli gewonnenen *Tribrommethylthiophen* [1]) vollkommen gleicht.

E. A. v. Schweinitz [2]) untersuchte das *Octylthiophen* und einige seiner Derivate. — *Octylthiophen*, $C_4H_3S(C_8H_{17})$, wird durch Einwirkung von Octylbromid und Natrium auf Monojodthiophen in ätherischer Lösung dargestellt. Aus dem zuerst erhaltenen Oele, welches durch *Dioctyl* verunreinigt ist, läfst sich durch mehrmaliges Fractioniren reines, bei 257 bis 259° siedendes Octylthiophen erhalten, welches sich leicht in Aether löst, mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure die Laubenheimer'sche Reaction [3]) giebt und das spec. Gewicht 0,8118 (bezogen auf Wasser von 20,5°) besitzt. Beim Schütteln mit Bromwasser entsteht aus dem Octylthiophen das *Monobromoctylthiophen*, C_4H_2S $=[-Br, -C_8H_{17}]$, ein Oel vom Siedepunkte 285 bis 290°, welches bei 5° zu Blättchen erstarrt. *Monojodoctylthiophen*, C_4H_2S $=[-J, -C_8H_{17}]$, bildet sich bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Octylthiophen. Das Quecksilberjodid wird durch Filtriren entfernt, das Rohproduct mit Wasserdampf destillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man erhält so ein gelbes Oel vom spec. Gewichte 1,2614 (bezogen auf Wasser von 20°), welches bei 0° erstarrt und nicht unzersetzt destillirbar ist. — Beim Behandeln von Octylthiophen mit Pyroschwefelsäure entstand nicht Octylthiophensulfosäure, sondern eine *β-Thiophendisulfosäure*, welche mit der von Jaekel [4]) beschriebenen Sulfosäure identisch ist. — *Octylacetothiënon*, C_4H_2S $=[-COCH_3, -C_8H_{17}]$, läfst sich nach der Vorschrift von Peter [5]) aus Octylthiophen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid als ein obstartig riechendes Oel vom Siedepunkte 350 bis 355° erhalten. Auf dieselbe Weise, jedoch unter Anwendung der doppelten Menge Acetylchlorid, gelangt man zu dem *Octyldiacetothiënon*, $C_4HS\equiv[=(COCH_3)_2, -C_8H_{17}]$, einer gelben syrupähnlichen Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt und in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Durch Oxydation des Octyldiaceto-

---

[1]) JB. f. 1885, 1196. — [2]) Ber. 1886, 644. — [3]) JB. f. 1875, 502. — [4]) Dieser JB.: Sulfosäuren der Fettreihe; vgl. auch Langer, JB. f. 1885, 1570, 1573 (β-Thiophendisulfosäure). — [5]) JB. f. 1884, 1052 f.

thiënons in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium entsteht die *Octylthiophendicarbonsäure*, $C_4HS(C_8H_{17})(COOH)_2$, welche nach dem Abfiltriren vom Braunstein der angesäuerten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzogen wird. Die nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Substanz wird mit wenig Wasser erwärmt, der Rückstand in Aether gelöst und durch Thierkohle gereinigt. Die *Octylthiophendicarbonsäure* ist eine gelblichweifse Substanz, welche aus mikroskopisch kleinen Nadeln besteht, bei 185° unter theilweiser Schwärzung schmilzt und in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem aber löslich ist. *Octylthiophendicarbonsaures Baryum*, $[C_4HS(C_8H_{17})(COO)_2Ba]_2 . 3H_2O$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. *Octylthiophendicarbonsaures Kupfer*, $[C_4HS(C_8H_{17})(COO)_2Cu]_2 . 5H_2O$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch schwefelsaures Kupfer als gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt. Ebenso bildet sich aus dem Ammoniumsalze und Silbernitrat das *octylthiophendicarbonsaure Silber*, $C_4HS(C_8H_{17})(COOAg)_2 . 3H_2O$, ein gelber krystallinischer, in heifsem Wasser schwer löslicher Niederschlag, welcher am Lichte rothbraun wird. Auch das *Zink-*, *Mangan-* und *Eisensalz* der *Dicarbonsäure* wurde dargestellt. *Methyloctylthiophen*, $S=[-C(CH_3)=CH-CH=C(C_8H_{17})-]$, entsteht nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Octylbromid und Natrium auf $\beta\beta$-Jodthiotolen (Jodmethylthiophen). Es ist ein Oel, welches bei 270 bis 275° siedet und beim Abkühlen erstarrt. Da es mit Dioctyl verunreinigt war, wurde es in *Monobrommethyloctylthiophen*, $C_4HS\equiv[-C_8H_{17}, -Br, -CH_3]$, übergeführt — eine hellgelbe Flüssigkeit, welche in der Kälte zu Krystallen vom Schmelzpunkte 20° erstarrt — und daraus durch Natriumamalgam wieder abgeschieden. Das Methyloctylthiophen bildete dann eine klare Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu Krystallen vom Schmelzpunkte 10° erstarrte. Das aus Jodoctylthiophen, Methyljodid und Natrium dargestellte *Octylmethylthiophen*, $S=[-C(C_8H_{17})=CH-CH=C(CH_3)-]$, ist, ebenso wie die daraus erhaltene *Monobromverbindung*, mit dem Methyloctylthiophen und dem Monobrommethyloctylthiophen vollständig identisch.

Nach L. E. Levi[1]) erhält man einen dem Triphenylmethan entsprechenden Körper der Thiophenreihe, das *Diphenylthiënylmethan*, auf folgende Weise. Phosphorpentoxyd wird mit einem Gemenge von 10 g *Benzhydrol* und 5 g Thiophen vermischt und das Ganze 24 Stunden lang unter Luftabschlufs stehen gelassen[2]). Die Synthese geht schon in der Kälte vor sich; die Masse erwärmt sich stark und wird dunkelbraun. Darauf wird durch Waschen mit Wasser Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure entfernt, das zurückbleibende braune Oel mit Aether ausgezogen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers durch wiederholtes Fractioniren das *Diphenylthiënylmethan*, $CH \equiv [=(C_6H_5)_2, -C_4H_3S]$, als ein zwischen 330 und 340° siedendes Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrt, gewonnen. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in schönen weifsen Blättchen vom Schmelzpunkte 63°, welche in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in reinem Benzol läfst sich eine Molekular-Verbindung von *Diphenylthiënylmethan* mit *Benzol*, $(C_6H_5)_2(C_4H_3S)CH . C_6H_6$, in derben, bei 48° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Verbindung verliert ihr Krystallbenzol bei längerem Stehen. — Versuche zur Gewinnung von *Oxy-*, *Nitro-* und *Amidoderivaten* des Diphenylthiënylmethans blieben erfolglos.

Die von A. Biedermann ausgeführte Synthese des *Oxythionaphtens* (siehe das folgende Referat) wurde von V. Meyer[3]) kurz mitgetheilt. — A. Biedermann[4]) hat das *Thiophenol* und das *α-Naphtol* der *Thiophenreihe* dargestellt. Thiophenmonosulfosäure[5]) wurde in Thiophensulfosäurechlorid[6]) und dieses durch Einwirkung von Wasser und Zinkstaub in *α-Thiophenmonosulfinsäure*, $C_4H_3S(SOOH)$[7]), resp. deren Zinksalz übergeführt. Das thiophensulfinsaure Zink wurde in kleinen Portionen in ein Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure eingetragen, darauf

[1]) Ber. 1886, 1623. — [2]) Vgl. JB. f. 1874, 442. Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd (Hemilian). — [3]) Ber. 1886, 1432. — [4]) Ber. 1886, 1615. — [5]) JB. f. 1884, 914. — [6]) JB. f. 1884, 915. — [7]) JB. f. 1884, 915; vgl. auch JB. f. 1876, 625; Schiller und Otto: Gewinnung der Benzolsulfinsäure.

ein Ueberschufs von Zinkstaub hinzugesetzt und erwärmt. Dann wird durch Salzsäure das *Thiënylmercaptan* (*Thiënylsulfhydrat*), C_4H_3S-SH, abgeschieden, dasselbe im Wasserdampfstrome destillirt, dem Destillate durch Aether entzogen und schliefslich durch fractionirte Destillation der zuvor getrockneten ätherischen Lösung rein erhalten. Das *Thiënylsulfhydrat* ist ein schwach gelb gefärbtes, bei etwa 166° siedendes, sehr unangenehm riechendes Oel. Beim Stehen an der Luft verwandelt es sich in einen festen krystallinischen Körper (Thiënyldisulfid?); mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine prachtvoll violette Färbung. Essigsaures Blei, Eisenchlorid, salpetersaures Kobalt, schwefelsaures Eisenoxydul, salpetersaures Silber, schwefelsaures Kupfer und Platinchlorid erzeugen in einer alkoholischen Lösung von Thiënylsulfhydrat verschieden gefärbte Niederschläge. Mit Diazokörpern (*Diazobenzolchlorid*, *Diazobenzolsulfonsäure*) vereinigt sich das Thiënylmercaptan zu Azofarbstoffen, während der entsprechende Körper der Benzolreihe, das Phenylmercaptan, mit Diazoverbindungen nicht reagirt. — Das *Oxythionaphten* (das *α-Naphtol* der *Thiophenreihe*) wurde — entsprechend der Synthese der Isophenylcrotonsäure [1]) aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium und deren Umwandlung in α-Naphtol [2]) — durch Erhitzen eines Gemenges von *Thiophenaldehyd* [3]), bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf etwa 135° dargestellt. Die Reactionsmasse wird in heifser Natronlauge gelöst, der unveränderte Thiophenaldehyd mit Aether aufgenommen, das Oxythionaphten aus der wässerigen Lösung durch Kohlensäure gefällt, in Aether gelöst, nach Entfernung des Aethers mit Wasserdampf überdestillirt, dem Destillate abermals durch Aether entzogen und aus demselben krystallisirt erhalten. Der Bildung des Oxythionaphtens geht diejenige der *Thiënylparaconsäure* und *Thiënylisocrotonsäure* voraus. Diese Säuren sind in der alkalischen Natronlösung, aus welcher das Oxythionaphten durch Kohlensäure gefällt worden ist, enthalten und konnten derselben

---

[1]) JB. f. 1882, 958. — [2]) JB. f. 1883, 940; f. 1885, 1278. — [3]) Dieser JB.: Aldehyde; vgl. auch JB. f. 1885, 1634.

nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden; sie wurden jedoch nicht rein dargestellt, sondern durch weiteres Erhitzen in Oxythionaphten verwandelt. Die Bildung des Oxythionaphtens erfolgt nach der Gleichung:

$$S=[-CH=CH-CH=C(CHO)-] + COOH-CH_2-CH_2-COOH$$

Thiophenaldehyd Bernsteinsäure

$$= 2H_2O + OH-C_6H_3=[-S-CH=CH-] + CO_2.$$

Oxythionaphten

Der Körper krystallisirt aus Alkohol und Aether und sublimirt in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 72°. In Wasser schwer löslich, löst er sich leicht in verdünnten Alkalien. Mit *Diazobenzolsulfosäure* giebt er in alkalischer Lösung eine intensiv orangerothe Färbung; mit *Diazobenzolchlorid* einen gelben krystallinischen Niederschlag. Chlorkalk erzeugt in einer wässerigen Lösung von Oxythionaphten eine erst grüne, dann violette Färbung; beim Erwärmen einer alkalischen Oxythionaphtenlösung mit Chloroform entsteht eine intensive blaugrüne Färbung (Lustgarten'sche Naphtolreaction[1]). Mit concentrirter Schwefelsäure und Isatin giebt das Oxythionaphten eine violette Färbung (Indopheninreaction[2]). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und Oxythionaphten tritt eine prächtige Blaufärbung ein. Nach allen seinen Reactionen gleicht das *Oxythionaphten* (das α-Naphtol der Thiophenreihe) also durchaus dem gewöhnlichen α-Naphtol.

K. Krekeler[3]) gelang es nach einem der Volhard-Erdmann'schen Thiophensynthese[4]) nachgebildeten Verfahren, aus der *α-Methylglutarsäure* ein Monomethylderivat des Körpers $S=[-CH=CH-CH_2-CH=CH-]$, des *Penthiophens* zu erhalten. Die hierzu nöthige α-Methylglutarsäure wurde aus der *α-Methyl-γ-oxyglutarsäure*[5]) durch sechs- bis siebenstündiges Kochen mit

---

1) JB. f. 1882, 1340. — 2) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769. — 3) Ber. 1886, 3266. — 4) JB. f. 1885, 1182. — 5) JB. f. 1885, 1409 (Krekeler und Tollens, *γ-Methylhydroxyglutarsäure*); dieser JB.: Säuren der Fettreihe (Block und Tollens); siehe auch die Beschreibung der von Krekeler zur Gewinnung dieser Säure benutzten Methode in dessen Originalabhandlung S. 3269.

dem doppelten Volumen destillirbarer Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor dargestellt. Die Temperatur der Flüssigkeit muſs hierbei auf 127° gehalten werden. Dann wird die Jodwasserstoffsäure abdestillirt und die zurückbleibende, beim Erkalten krystallinisch erstarrende α-Methylglutarsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser gereinigt. Die Säure schmilzt dann bei 78°. — Je 5 g α-methylglutarsaures Natrium, welches vorher bei 160° scharf getrocknet worden war, wurden sodann mit 10 g Dreifach-Chlorphosphor gemischt und möglichst langsam aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei sich unter starker Entwickelung von Schwefelwasserstoff kleine Mengen eines unangenehm riechenden Oeles (aus 550 g Natriumsalz etwa 20 g Rohöl) gewinnen lieſsen. Das Oel wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht, von derselben abdestillirt, der Rest der übelriechenden Beimengungen durch Schütteln mit etwas ganz verdünnter Kaliumpermanganatlösung entfernt, das Oel wieder abdestillirt, getrocknet und über Natrium fractionirt, wobei der gröſste Theil des neuen Körpers zwischen 130 und 140° überging. Das so gewonnene β-*Methylpenthiophen*, $S=[-CH=CH-CH_2-C(CH_3)=CH-]$, ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkte 134°, welches ähnlich wie Xylol riecht und schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,9938 bei 19°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die Farbenreactionen des Methylpenthiophens sind denen des Thiophens ähnlich, jedoch schwieriger zu erhalten. Setzt man eine eisessigsaure Isatinlösung zu einer gleichen Lösung von Methylpenthiophen und giebt dann unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine stark dunkelgrüne Färbung, welche nach einigen Stunden — unter Zersetzung des zuerst gebildeten Farbstoffes — in eine schmutzigviolette übergeht. Bei Anstellung der Laubenheimer'schen Reaction[1]) erhält man eine dunkelviolette Färbung; der entstandene Farbstoff ist in Aether mit violettrother Farbe löslich. Auch in seinem sonstigen Verhalten entspricht das Methylpen-

---

[1]) JB. f. 1875, 502.

thiophen den Thiophenderivaten. So entsteht das *Methylacetopenthiënon*, $SC_5H_4(CH_3)(COCH_3)$, schon in der Kälte durch Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium auf die Lösung des β-Methylpenthiophens in Petroleumäther. Dieses Keton ist ein wasserhelles, schweres Oel, welches wie Acetophenon riecht und bei 233 bis 235° siedet. Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Peter[1]) in das *Ketoxim*, $SC_5H_4(CH_3, CNOHCH_3)$, übergeführt, welches sich durch Zersetzung seines schön krystallisirenden salzsauren Salzes mittelst Sodalösung reinigen liefs. Das Ketoxim scheidet sich aus verdünntem heifsem Alkohol in schönen weifsen, matt glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkte 68° ab. — Oxydationsmittel wirken auf β-Methylpenthiophen anders ein, wie auf die Thiophenderivate. Schon durch 0,3 procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung wird das *β-Methylpenthiophen* vollständig unter Bildung reichlicher Mengen Essigsäure und Oxalsäure zerstört. Leitet man einen mit Methylpenthiophen gesättigten Luftstrom durch rauchende Salpetersäure[2]), so entsteht ein *Nitrokörper*, dessen Gegenwart sich dadurch erkennen läfst, dafs nach der Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf die alkoholische Lösung dieser Nitroverbindung mit einem Tropfen Kalilauge eine prachtvolle violettrothe Färbung giebt[3]). Der Nitrokörper — ein flüchtiges Oel — wurde nicht rein dargestellt. Durch Bromwasser läfst sich das Methylpenthiophen bromiren.

W. Mansfeld[4]) hat Versuche zur Bildung sogenannter „*geschlossener Moleküle*" angestellt. Der Bildung von *Diäthylendisulfid*, welchem nach Husemann[5]) die Formel $S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-]$ zukommt, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung, geht die Entstehung eines Zwischenproductes voraus, welches nicht, wie Husemann annimmt, die einfache Formel C_2H_4S, sondern nach allen seinen Eigenschaften die Formel des *Triäthylentrisulfids*, $(C_2H_4)_3S_3$ oder

---

[1]) JB. f. 1884, 1053. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 919 (Meyer und Stadler). — [3]) Vgl. JB. f. 1884, 920; f. 1885, 1197. — [4]) Ber. 1886, 696. — [5]) JB. f. 1862, 430.

S=[–CH$_2$–CH$_2$–S–CH$_2$–CH$_2$–S–CH$_2$–CH$_2$–], haben mufs. Diese Verbindung, ein weifser, amorpher Körper vom Schmelzpunkte 145°, welcher in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, enthält also eine geschlossene Atomkette von neun Gliedern. — Kocht man *Trimethylenbromid* mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung, so bildet sich ein *Trisulfid*, $(C_3H_6)_3S_3$ oder S=[–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–S–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–S–CH$_2$–CH$_2$–CH$_2$–], also eine aus zwölf Gliedern bestehende geschlossene Atomkette. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind denen des Triäthylentrisulfids ganz analog, indessen ist dieselbe sehr veränderlich und zerfällt bald in schwefelärmere, amorphe, weifse Massen. — *Diäthylendisulfid* wird am zweckmäfsigsten dargestellt, indem man Triäthylentrisulfid mit Phenol mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt. Dann wird das Phenol durch Natronlauge entfernt, das sich theils krystallinisch, theils als Oel abscheidende Diäthylendisulfid vollends von anhaftendem Phenol befreit, getrocknet und fractionirt. Die Ausbeute ist eine sehr gute. Das Diäthylendisulfid läfst sich weder chloriren noch acetyliren, bildet jedoch mit Jodalkylen zwei Reihen von Additionsproducten. Das *Monojodäthyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2 . C_2H_5J$, ist ein Syrup, welcher theilweise zu ziemlich derben Krystallen erstarrt und durch feuchtes Chlorsilber in die ebenfalls krystallisirende *Chlorverbindung* übergeführt werden kann, deren *Quecksilberdoppelsalze* die Formel $C_4H_8S_2 . C_2H_5Cl . (HgCl_2)_2$ zukommt. Das *Dijodäthyladditionsproduct* krystallisirt weniger schön, wie die Monojodverbindung. Das *Monojodmethyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2 . CH_3J$, bildet schöne Krystalle, deren von Rinne vorgenommene krystallographische Untersuchung Folgendes ergab. Krystallsystem: rhombisch. Beobachtete Formen: ∞P (110); $0P$ (001). Vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P 110. Gemessen: ∞P (110) : ∞P $(1\bar{1}0) = 96^\circ 9'$; ∞P (110) : $0P$(001) $= 90^\circ 0'$. Axenverhältnisse: $\breve{a} : \bar{b} = 0{,}8980 : 1$. — Das *Dijodmethyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2 . (CH_3J)_2$, krystallisirt in derben, gut ausgeprägten Nadeln.

Derselbe[1]) beschrieb weitere Verbindungen und Umwand-

---

[1]) Ber. 1886, 2658.

lungsproducte des *Diäthylendisulfids*. Aus dem *Monojodmethyladditionsproducte*, S=[–CH_2–CH_2–S(JCH_3)–CH_2–CH_2–] (Schmelzpunkt 175°), läſst sich durch Chlorsilber das krystallinische *Monochlormethyladditionsproduct*, $C_4H_8S_2 . CH_3Cl$ (Schmelzpunkt 225°), erhalten. Die Chloride des Platins, Quecksilbers und Goldes fällen aus der wässerigen Lösung des *Diäthylendisulfid-Methylchlorids* gut krystallisirende *Doppelverbindungen*. Durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf die Lösung des *Diäthylendisulfid-Methyljodids* entsteht die freie *Base*, $C_4H_8S_2 . CH_3OH$, welche nur in verdünnter Lösung beständig ist, in wässeriger Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und Metallhydroxyde aus ihren Lösungen fällt. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze der Base sind krystallinisch, aber hygroskopisch. Luftbeständig ist das *pikrinsaure Salz*, $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$, welches, aus einer concentrirten Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2 . JCH_3$, durch pikrinsaures Ammonium in feinen, goldgelben Nadeln gefällt wird, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und bei 192 bis 193° schmilzt. — Auch das aus dem *Dijodmethyladditionsproduct*, C_2H_4=[–S(JCH_3)–, –S(JCH_3)–]=C_2H_4 (Schmelzpunkt 207 bis 208°), erhaltene *Chlorid* bildet analoge Doppelverbindungen, wie das Monojodmethyladditionsproduct. Dem *Platinsalz* kommt die Formel $C_4H_8S_2(CH_3Cl)_2 . PtCl_4$ zu, das *pikrinsaure Salz* schmilzt bei 182 bis 183°. Bei der Darstellung des Dijodmethyladditionsproductes entstand als Nebenproduct stets ein in heiſsem Wasser unlöslicher Körper, welcher aus Alkohol in violettrothen Blättchen krystallisirte und der Analyse nach ein *Perjodid* des *Diäthylendisulfid-Methyljodids*, $C_4H_8S_2 . JCH_3 . J_2$, war [1]). Dieses Perjodid zersetzt sich beim Erhitzen; es schmilzt bei 92 bis 93°. Dasselbe wurde von Rinne krystallographisch untersucht. Krystallsystem monoklin; Axenverhältniſs: $\grave{a} : \bar{b} : c = 0{,}89062 : 1 : 0{,}66743$; $\beta = 68^\circ 57' 7''$. — Beobachtete Formen: ∞P (110); $0P$ (001); P ($\bar{1}1\bar{1}$); $\infty P\grave{\infty}$ (010). — Gemessen (vorn): ∞P (110) : ∞P (1$\bar{1}$0) $= 100^\circ 32'$; ∞P (110) : $0P$ (001) $= 106^\circ 2'$; P ($\bar{1}11$) : $0P$ (001) $= 127^\circ 58'$; P ($\bar{1}1\bar{1}$) : ∞P (110) $= 126^\circ 12'$; ∞P (110)

---

1) Vgl. O. Masson, dieser JB. S. 1205.

: $\infty P \dot{\infty}$ (010) = 129° 44′. — Erhitzt man die wässerige Lösung der Base, $C_4H_8S_2.CH_3OH$, oder leitet man in dieselbe Wasserdämpfe ein, so geht mit den letzteren ein Oel über, welches mit Aether aufgenommen werden kann. Der Aetherauszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und das zurückbleibende, unangenehm riechende *Oel* durch fractionirte Destillation gereinigt. Es siedet bei 195 bis 196° und hat die Formel $C_5H_{10}S_2$, ist also durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus der Base $C_4H_8S_2.CH_3OH$ entstanden. Das Oel reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specifisches Gewicht ist 1,037 bei 22° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Brom wirkt auf die ätherische Lösung des Oeles unter Bildung eines Additionsproductes ein, welches durch Erhitzen zersetzt wird. Vermischt man alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid und des Oeles, so entsteht eine weifse, krystallinische Fällung. Beim Erhitzen des Oeles mit Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur entsteht ein *Dijodmethyladditionsproduct*, $C_5H_{10}S_2.(JCH_3)_2$, welches sich aus dem wässerigen Auszuge des vom überschüssigen Methyljodid befreiten Reactionsproductes beim Verdunsten der Flüssigkeit in gut ausgebildeten Krystallen ausschied. Versuche zur Ermittelung der Constitution des Oeles $C_5H_{10}S_2$ sind noch nicht zum endgültigen Abschlusse gelangt. Nach den bisher erzielten Resultaten hat die Formel $S=[-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH(CH_3)-]$ am meisten Wahrscheinlichkeit für sich. — Auch die Additionsverbindungen des Diäthylendisulfids mit Benzylbromid und Benzyljodid [1]) wurden dargestellt. Zur Gewinnung des *Diäthylendisulfid-Benzylbromids*, $C_4H_8S_2.C_7H_7Br$, erhitzt man Diäthylendisulfid (1 Mol.) und Benzylbromid (1 Mol.) im Oelbade auf 150°. Der neu gebildete Körper setzt sich dann an den kälteren Stellen des Gefäfses krystallinisch an, wird mit Aether ausgewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die krystallographische Untersuchung des Benzylbromidadditions-

---

[1]) In der Originalabhandlung fehlt bei den betreffenden Formeln Br resp. J.

productes wurde von Rinne ausgeführt und ergab Folgendes: Krystallsystem rhombisch. Axenverhältnifs: $\breve{a} : \bar{b} : \acute{c} = 0{,}70804 : 1 : ?$. — Beobachtete Formen: ∞P (110), $\infty P\breve{\infty}$ (010), $0P$ (001). — Fundamentalwinkel: ∞P (110) : $\infty P\breve{\infty}$ (010) = 125° 18′. Weiter wurden gemessen: ∞P (110) : ∞P (110) = 109° 18′ bis 26′; ∞P (110) : $0P$ = 89° 59′ 59″ bis 90° 3′; $\infty P\breve{\infty}$ (010) : $0P$ (001) = 90° 8′. Die Krystalle sind spröde; spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$ (010) und $0P$ (001). — Der makrodiagonale Hauptschnitt ist optische Axenebene, Axe b die erste, Axe c die zweite Mittellinie. Der Axenwinkel in Oel um die erste Mittellinie ist gleich 89° 2′ für Natrium-Licht; der Axenwinkel um die zweite Mittellinie gleich 133° 40′ für Natrium-Licht. Der mittlere Brechungsexponent β der Krystalle berechnet sich zu 1,7022 für Natrium-Licht. Der Körper löst sich schwer in Alkohol und Wasser; er schmilzt bei 146° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Brom und Schwefelwasserstoff. — Benzyljodid wirkt auf Diäthylendisulfid schon beim Erhitzen beider Körper im Wasserbade unter Bildung von *Diäthylendisulfid-Benzyljodid*, $C_4H_8S_2 . C_7H_7J$, ein, welches aus wässeriger Lösung in schwach gelblichen Nadeln krystallisirt. Dieselben sind löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und zersetzen sich beim Erhitzen auf 145°. — Aus dem vorstehend beschriebenen Bromid oder Jodid kann durch Behandeln mit feuchtem Chlorsilber das *Diäthylendisulfid-Benzylchlorid*, $C_4H_8S_2 . C_7H_7Cl$, gewonnen werden. Der Körper krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, er verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Bromid und Jodid; sein Schmelzpunkt liegt bei 143°. Aus dem Chlorid lassen sich Doppelsalze, sowie das schwefelsaure und salpetersaure Salz der Benzylbase erhalten, Verbindungen, welche in ihren Eigenschaften den entsprechenden Verbindungen der Methylbase gleichen. Das *pikrinsaure Salz*, $C_{17}H_{17}S_2O_7N_3$, aus dem Jodid, $C_4H_8S_2 . C_7H_7J$, und pikrinsaurem Ammonium gewonnen, krystallisirt in goldgelben, bei 111 bis 112° schmelzenden Nadeln. — Aetzkali wirkt auf die concentrirte, wässerige Lösung des *Bromids*, $C_4H_8S_2 . C_7H_7Br$, (S. 1200) unter Bildung einer schweren, mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtigen Verbindung ein, welche in Aether

löslich ist. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt dieselbe als ein neutral reagirendes, unangenehm riechendes *Oel* von der Formel $C_{11}H_{14}S_2$, welches sich beim Destilliren zersetzt, sonst aber dem schon erwähnten Methylkörper $C_5H_{10}S_2$ [1]) gleicht.

V. Meyer [2]) veröffentlichte eine Untersuchung über „*Thiodiglycolverbindungen*" [3]). Durch Einwirkung einer concentrirten, wässerigen Lösung von Schwefelkalium auf Aethylenchlorhydrin, Eindampfen der Mischung und wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol (zur Trennung vom Chlorkalium) entsteht das *Thiodiglycol*, $S{=}(CH_2{-}CH_2OH)_2$ [4]), ein fast geruchloser Syrup. Dasselbe wird vorsichtig mit Phosphortrichlorid gemengt, die Mischung in Eis gegossen und das sich abscheidende schwere Oel durch Waschen mit Wasser und Alkalien sowie danach durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Man erhält so das *Thiodiglycolchlorid*, $S{=}(CH_2{-}CH_2Cl)_2$, ein Oel, welches schwerer wie Wasser ist, sich in demselben nicht löst und einen schwach süfslichen Geruch besitzt. In Eiswasser gestellt, erstarrt das Oel zu zolllangen Prismen. Dasselbe siedet unter geringer Zersetzung bei 217°. Auffallend ist, dafs das Thiodiglycolchlorid äufserst giftige Eigenschaften besitzt. Kleinere Versuchsthiere wurden durch Einathmen von Luft, welche Dämpfe von Thiodiglycolchlorid enthielt, oder durch subcutane Einführung einiger Tropfen des Chlorids getödtet, indem starke Augenentzündung und schliefslich Pneumonie eintrat. Dagegen sind *Diäthylendisulfid* [5]) und Thiodiglycol ungiftig. — Im Anschlusse hieran theilte Derselbe noch Einiges über die Schwefelverbindungen des Aethylens mit. Aufser dem von Husemann [6]) und Mansfeld [7]) dargestellten *Polymeren* des *Diäthylendisulfids*, welches sich durch Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid selbst überführen läfst, kann man durch längeres Kochen von Aethylenbromid mit concentrirter *wässeriger* Schwefelkaliumlösung ein *zweites Polymeres* des *Diäthylendisulfids* erhalten, welches zwar auch, wie

[1]) Siehe diesen JB. S. 1200. — [2]) Ber. 1886, 3259. — [3]) Vgl. diesen JB. S. 1179 f. (V. Meyer). — [4]) Vgl. JB. f. 1862, 427 (Carius, Diäthylenmonosulfhydrat). — [5]) Dieser JB. S. 1198. — [6]) JB. f. 1862, 430 f. — [7]) Dieser JB. S. 1197 f.

das erste, ein weifses, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver ist, sich aber weder durch Kochen mit Phenol, noch auf irgend eine andere Art in Diäthylendisulfid überführen läfst. Es wird daher als das *„nicht spaltbare“* Polymere bezeichnet. Dasselbe läfst sich auch erhalten, wenn man Thiodiglycolchlorid längere Zeit mit Schwefelkaliumlösung kocht. Ferner wird durch Einwirkung von Natriumäthylat und Aethylenbromid auf *Aethylenmercaptan* (*Dithioglycol* [1]) sowohl das *Diäthylendisulfid* als auch das *spaltbare* Polymere desselben erhalten: $C_2H_4{=}(SNa)_2 + C_2H_4Br_2 = 2\,NaBr + C_2H_4{=}S_2{=}C_2H_4$, und zwar entsteht das Diäthylendisulfid, wenn man das Natriumsalz des Mercaptans mit dem 50fachen Gewichte Alkohol versetzt und das Aethylenbromid tropfenweise unter Abkühlung hinzusetzt, dagegen das spaltbare Polymere, wenn nur wenig Alkohol angewendet und das Aethylenbromid auf einmal ohne Abkühlung zugegeben wird. — *Aethylenmercaptan* erhält man am besten, wenn zu der alkoholischen Lösung des aus 45 g Aetznatron durch Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas gewonnenen Natriumsulfhydrats 50 g Aethylenbromid zugefügt werden. Nachdem die sofort eintretende stürmische Reaction beendet ist, wird noch kurze Zeit erhitzt, mit viel Wasser verdünnt und *sogleich* mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das *Aethylenmercaptan* (Siedepunkt 146°) als farbloses Oel (erhalten 60 Proc. der theoretischen Ausbeute). Als Nebenproducte bilden sich stets *Polythioäthylenglycole*, farblose Oele, welche sich in Aether, aber nicht in Alkohol und Wasser lösen. — Das von Mansfeld [2]) durch Kochen von *Diäthylendisulfid-Methyljodid* mit Silberoxyd [3]) gewonnene *Oel*, $C_5H_{10}S_2$, kann man auch durch Kochen des Sulfinjodürs mit Natronlauge erhalten. Ebenso läfst sich aus dem *Diäthylendisulfid-Aethyljodid* [4]) ein dem vorigen analoges, bei 210 bis 212° siedendes, wasserhelles Oel (von der Formel $C_6H_{12}S_2$) gewinnen. — Um zu prüfen, ob dem Oele $C_5H_{10}S_2$ die Constitutionsformel $S{=}[-CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}]$ [5]) zukomme,

---

[1]) JB. f. 1862, 424 (Werner). — [2]) Dieser JB. S. 1200. — [3]) Bezw. aus der Base $C_4H_8S_2 \cdot CH_3OH$. — [4]) Dieser JB. S. 1198. — [5]) Siehe diesen JB. S. 1200.

wurde versucht, einen Körper dieser Constitution durch Einwirkung von Propylenbromid auf Thioglycolnatrium zu erhalten. Es entstand jedoch nur ein nicht spaltbares *Polymeres*, aus welchem durch Erhitzen mit Phenol kein flüchtiger Körper erhalten werden konnte. Dieses Polymere war ein schneeweifses, in Alkohol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver. Auf weitere Versuche zur Aufklärung der Constitution des Oeles $C_6H_{12}S_2$ (siehe oben) sei verwiesen. Dieses Oel hat grofse Aehnlichkeit mit dem *Thioglycol-Diäthyläther*, jedoch ist sein specifisches Gewicht höher (1,01921 gegen 0,98705).

O. Masson [1]) untersuchte sehr eingehend die *Diäthylensulfidmethylsulfinsalze* [2]). Zur Gewinnung von *Diäthylendisulfid* [3]) wird Aethylenbromid in Alkohol gelöst und mit concentrirter Schwefelkaliumlösung vermischt; die Reaction beginnt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung. Das entstandene krystallisirte Diäthylendisulfid wird mit Wasserdampf übergetrieben; amorphes Diäthylendisulfid bleibt zurück. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 160° geht die amorphe Verbindung in die krystallisirte über. Von dem krystallisirten Diäthylendisulfid wurden derart 37 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten. *Diäthylensulfidmethylsulfinjodid*, $S{=}(C_2H_4)_2{=}S(CH_3J)$ [4]), entsteht durch Einwirkung von Methyljodid auf Diäthylendisulfid; als Nebenproduct bildet sich ein *Trijodid*, $C_5H_{11}S_2J_3$, sowie ein brennbares Gas. Zweckmäfsig erhitzt man Methyljodid mit Diäthylendisulfid in zugeschmolzenen Röhren zwölf Stunden lang auf 70° und entzieht dem Reactionsproducte durch Behandlung mit heifsem Wasser das Monojodid; das Trijodid bleibt ungelöst zurück. Beim Concentriren der wässerigen Lösung scheidet sich sodann das Diäthylensulfidmethylsulfinjodid in weifsen, anscheinend cubischen Krystallen aus, welche sich leicht in heifsem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Bei wenig über 100° sublimirt die Verbin-

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 233. — [2]) Vgl. diesen JB. S. 1199 (Mansfeld, Derivate des Diäthylendisulfids). — [3]) Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld). — [4]) Dieser JB. S. 1198 (Mansfeld).

dung ohne zu schmelzen, wobei vollständige Zersetzung eintritt. Das *Diäthylensulfidmethylsulfintrijodid*, $S=(C_2H_4)_2=SCH_3J.J_2$ [1]), bildet sich sowohl als Nebenproduct bei der Darstellung des Monojodids als auch beim Zusammenbringen des Monojodids mit Jod. Dasselbe bildet dünne, glänzende, rothe Blättchen, ist unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol und schmilzt bei etwa 89°. — Das *salpetersaure Salz*, $C_5H_{11}S_2-NO_3$, erhalten aus salpetersaurem Silber und dem Monojodid, scheidet sich beim Erkalten seiner heifsen, alkoholischen Lösung in dünnen Platten oder beim langsamen Verdunsten derselben in grofsen, anscheinend rhombischen Krystallen aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 172° und verbindet sich mit salpetersaurem Silber zu kleinen, farblosen Krystallen eines *Silbersalzes*, $C_5H_{11}S_2-NO_3.AgNO_3$. — Das *schwefelsaure Salz*, $[(C_5H_{11}S_2)_2SO_4]_2.7H_2O$, bildet sich, wenn man Lösungen von Monojodid und schwefelsaurem Silber vermischt, das Filtrat eindampft, den syrupösen Rückstand in Alkohol löst und die alkoholische Lösung entweder mit Aether fällt oder im Vacuum auskrystallisiren läfst. Es scheidet sich aus wässeriger Lösung in grofsen, zerfliefslichen Prismen, aus alkoholischer in kleinen Nadeln ab. Bei 127° schmilzt es, indem es sich in Wasser, Diäthylendisulfid und andere flüchtige Substanzen zersetzt. — Das *Chlorid*, $C_5H_{11}S_2Cl$ [2]), kann aus dem schwefelsauren Salze erhalten werden, wenn man letzteres vorsichtig mit Chlorbaryum zersetzt und das Filtrat eindampft. Beim langsamen Verdunsten ihrer kalten wässerigen Lösung scheidet sich die Verbindung in grofsen durchscheinenden Tafeln aus. Das Chlorid ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und nicht zerfliefslich. Mit Metallsalzen (Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid) bildet es gut charakterisirte Verbindungen. Mit Platinchlorid vereinigt sich das *Diäthylensulfidmethylsulfinchlorid* zu vier verschiedenen Salzen. Das *Platinsalz*, $2C_5H_{11}S_2Cl.PtCl_4$, wird durch Platinchlorid aus der kalten,

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1169 f. (Dobbin und Masson). Dasselbe Trijodid hat auch Mansfeld (dieser JB. S. 1199) erhalten; dasselbe schmilzt nach ihm bei 92 bis 93°. — [2]) Dieser JB. S. 1199 (Mansfeld).

concentrirten Lösung des Sulfinchlorids als ein schweres, orangefarbenes, krystallinisches Pulver gefällt. Kocht man dieses Platinsalz mit Wasser, so giebt es Salzsäure ab und verwandelt sich in ein zweites *Platinsalz*, $C_{10}H_{21}S_4Pt_2Cl_9$, ein gelbes, amorphes Pulver. Das dritte *Platinsalz*, $4\,C_5H_{11}S_2Cl\,.\,3\,PtCl_4$, scheidet sich aus, wenn eine heifse, wässerige Lösung des Sulfinchlorids mit heifser Platinchloridlösung fractionirt gefällt wird; kocht man das orangefarbene Filtrat der letzten Fällung, so entsteht ein Niederschlag, welcher aus dem vierten *Platinsalz*, $C_5H_{11}S_2Cl\,.\,PtCl_4$, besteht. Die beiden letzten Salze sind ebenfalls unlösliche, amorphe, gelbe Pulver. — Das *Goldsalz*, $C_5H_{11}S_2Cl\,.\,AuCl_3$, ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Golde zersetzt wird. — Das *Quecksilbersalz*, $C_5H_{11}S_2Cl\,.\,HgCl_2$, ist ein weifser, krystallinischer Niederschlag. Beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man dasselbe in Nadeln, welche mit dünnen Platten gemischt sind. Das *Hydroxyd*, $C_5H_{11}S_2OH$ [1]), konnte nicht isolirt werden; eine wässerige Lösung desselben entsteht, wenn eine kalte und sehr verdünnte Lösung des Sulfinjodids mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt wird. Diese Lösung reagirt alkalisch, wirkt auf die Salze der Schwermetalle wie ein Alkali und wird beim Kochen unter Bildung eines unlöslichen, weifsen, flockigen Körpers und einer flüchtigen, unangenehm riechenden Schwefelverbindung zersetzt. Letztere liefs sich isoliren, als eine Lösung des Hydroxyds durch Zersetzen des oben erwähnten schwefelsauren Salzes mit Baryumhydroxyd dargestellt und sodann destillirt wurde. Es ging mit den Wasserdämpfen ein *Oel* über, während im Kolben ein weifser, flockiger, amorpher Körper zurückblieb. Dem *Oele* kommt die Formel $C_{12}H_{24}S_5$ zu, dasselbe ist eine bewegliche, stark lichtbrechende, farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von neutraler Reaction, welche mit Wasser nicht mischbar ist, sich aber in Alkohol und Aether

---

[1]) Siehe diesen JB. S. 1199. Dieses Hydroxyd ist identisch mit der dort von Mansfeld erwähnten Base $C_4H_8S_2\,.\,CH_3OH$.

löst. Sein specifisches Gewicht ist 1,044 bei 16° [1]). — Die Salze des *Diäthylensulfidmethylsulfins* werden durch Einwirkung der Alkalien zersetzt, indem sich ebenfalls das Oel, $C_{12}H_{24}S_5$, bildet; die Salze des Trimethylsulfins dagegen werden durch Alkalien nicht angegriffen.

Derselbe [2]) unterzog die Arbeiten von Dehn [3]) über die Einwirkung von *Aethylenbromür* auf *Aethylsulfid* einer Nachprüfung. Erhitzt man diese beiden Körper mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren, so verläuft der Procefs der Hauptsache nach gemäfs der Gleichung: 1) $2C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_2S = (C_2H_4)_2S_2 + 4C_2H_5Br$. Sodann entsteht durch Einwirkung des Aethylbromids auf Aethylsulfid das *Triäthylsulfinbromid* [4]): 2) $C_2H_5Br + (C_2H_5)_2S = (C_2H_5)_3SBr$. Aufserdem aber sollen sich in kleineren Mengen die Bromide zweier anderer Sulfinbasen bilden, nach den Gleichungen: 3) $C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_2S = (C_2H_4)(C_2H_5)_2SBr_2$ und 4) $C_2H_4Br_2 + C_2H_4S = (C_2H_4)_2SBr_2$. Die beiden letzten Umsetzungen gehen aber, wie Masson sowohl aus Dehn's Analysen, wie auch aus eigenen Versuchen schliefst, nicht vor sich, sondern es sind die Gleichungen 3) und 4) durch die folgenden: 3) $C_2H_5Br + (C_2H_4)_2S_2 = (C_2H_4)_2S_2(C_2H_5)Br$ und 4) $C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_4)_2S_2 = [(C_2H_4)_2S_2]_2(C_2H_4)Br_2$ zu ersetzen. Die Reactionsproducte sind also: *Diäthylensulfidäthylsulfinbromid* und *Diäthylensulfidäthylendisulfinbromid* [5]).

R. Otto und A. Rössing [6]) beobachteten, dafs *Triäthylsulfinbromid* [7]) allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Aethylbromid und Aethylsulfid entsteht, wenn beide Componenten zusammen in einem gut schliefsenden Gefäfse längere Zeit auf einander einwirken. Der Körper bildete farblose, glänzende

---

[1]) Dieses von Masson erhaltene Oel, $C_{12}H_{24}S_5$, ist identisch mit dem von Mansfeld (dieser JB. S. 1200) dargestellten Oele $C_6H_{10}S_2$. Die Masson'sche Verbindung war jedenfalls nicht vollständig rein. (*W. S.*) — [2]) Chem. Soc. J. **49**, 249. — [3]) JB. f. 1865, 479; f. 1869, 353. — [4]) Vgl. JB. f. 1865, 478; f. 1885, 1169, Dobbin und Masson (Trimethylsulfinjodid u. s. w.). — [5]) Die Benennung letzterer Verbindung läfst jedoch nicht erkennen, dafs der Körper die Atomgruppe $(C_2H_4)_2S$ zweimal enthält. (*W. S.*) — [6]) Ber. 1886, 1839. — [7]) JB. f. 1865, 476, 481.

Krystalle des rhombischen Systems, welche an der Luft zerflossen und in Wasser leicht löslich, in Aether und Benzol fast unlöslich waren.

G. Bertoni [1]) stellte weitere *Salpetrigsäure-Aether* durch doppelte Umsetzung [2]) dar. Der Nitrosoäther des *Dimethyläthylcarbinols* (des *tertiären Amylalkohols*, *Salpetrigsäure-Dimethyläthylcarbinoläther*), $(CH_3)_2{=}CONO{-}CH_2{-}CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Dimethyläthylcarbinol auf reines trockenes Glycerintrinitrit bei gewöhnlicher Temperatur. In die Mischung werden kleine Eisstückchen eingetragen, der sich abscheidende Nitrosoäther von der unteren, wässerigen, glycerinhaltigen Schicht getrennt, erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem, salpetersaurem Kalk getrocknet und rectificirt (Ausbeute 46 Proc. der theoretischen Menge). Beim Zusammenbringen der Verbindung mit Methylalkohol entweicht unter lebhafter Reaction Methylnitrit, während der tertiäre Amylalkohol zurückgebildet wird. Das *Dimethyläthylcarbinolnitrit* ist eine bewegliche, schwach ambraartig gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche, eingeathmet, *nicht* wie das gewöhnliche in der Pharmacie angewandte Amylnitrit wirkt. In Wasser und Glycerin wenig löslich, wird es von Dimethyläthylcarbinol und anderen Alkoholen leicht aufgenommen. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. ist es leicht löslich, ebenso in kalter Eisessigsäure; beim Erhitzen letzterer Lösung tritt rasch Zersetzung ein. Durch Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff wird es reducirt, durch Alkalien unter Bildung von Alkalinitriten zersetzt. Es siedet bei 92 bis 93° und hat bei 0° das specif. Gewicht 0,9033. — Der *Nitrosoäther* des *α-Propylenglycols*, $CH_2ONO{-}CHONO{-}CH_3$, läfst sich nicht entsprechend der vorigen Verbindung darstellen, da er sowohl in sauren wie in alkalischen Lösungen, sowie auch durch Wasser zersetzt wird und auch in Glycerin leicht löslich ist. Man mischt daher zweckmäfsig Glycerintrinitrit, welches zuvor durch einen Strom trockener

---

[1]) Ann. chim. farm. (4) 4, 273. — [2]) JB. f. 1882, 646; f. 1883, 853; f. 1884, 905; f. 1885, 1156 bis 1158; dieser JB. S. 1161 f.

Kohlensäure von salpetrigsauren Dämpfen befreit worden ist, mit einem Ueberschusse von α-Propylenglycol und erhitzt allmählich im Oelbade. Die von 106 bis 112° übergehende gelbe, bewegliche Flüssigkeit wird mit wasserfreiem Calciumnitrat behandelt und siedet dann fast unzersetzt bei 108 bis 110° (Ausbeute etwa 50 Proc. der theoretischen Menge). Der so erhaltene Nitrosoäther wird durch Methylalkohol lebhaft unter Entwickelung von Methylnitrit und Bildung von α-Propylenglycol zersetzt; ähnlich wirken Aethyl- und Propylalkohol. Die Dämpfe der Verbindung wirken erstickend und sind gesundheitsschädlich. In Wasser ist der Nitrosoäther unlöslich, unter demselben kann er kurze Zeit unverändert aufbewahrt werden, in α-Propylenglycol, Glycerin, Aether, Chloroform u. s. w. löst er sich leicht. Im directen Sonnenlichte zersetzt er sich heftig unter Explosion und bedeutender Wärmeentwickelung, sein Siedepunkt liegt bei 108 bis 110°, sein specifisches Gewicht ist 1,144 bei 0°. — Um den *Nitrosoäther des Methylhexylcarbinols* (*secundäres Octylnitrit, Salpetrigsäure-Caprylläther*), $(CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHONO{-}CH_3$ [1]), zu gewinnen, mischt man Glycerintrinitrit (1 Mol.) mit Isooctylalkohol (3 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt die Mischung wiederholt mit Wasser, um das unzersetzte Glycerintrinitrit zu zerstören. Sobald keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen, wäscht man das Reactionsproduct zuerst mit schwacher Alkalilösung, dann mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe über wasserfreiem Calciumnitrat und rectificirt. Der *Salpetrigsäure-Methylhexylcarbinoläther* läfst sich so als eine bewegliche, dunkelgelbe Flüssigkeit gewinnen, welche bei 165 bis 166° siedet und deren spec. Gewicht 0,881 bei 0° ist. Die Ausbeute entspricht 42 Proc. vom Gewichte des angewandten Alkohols. Der Nitrosoäther ist unlöslich in Wasser, durch welches er nur langsam zersetzt wird, löslich in Methylhexylcarbinol und den anderen Alkoholen derselben Reihe, fast unlöslich in Glycerin, leicht löslich in Chloroform, Schwefel-

---

[1]) Der in der Originalarbeit angegebenen Constitutionsformel fehlt eine CH_2-Gruppe. *(W. S.)*

kohlenstoff u. s. w. — Bertoni untersuchte ferner die *Nitrosoäther* des *Dimethyläthylcarbinols*, des *α-Propylenglycols*, des *Allylalkohols*[1]) und des *Methylhexylcarbinols* in Bezug auf ihr physiologisches Verhalten. Die Wirkung der vier Nitrosoäther auf Frösche war schon bei Einfuhr von $^1/_{10}$ ccm eine tödtliche und zwar wirkt der *Salpetrigsäure-α-Propylenäther* am schnellsten, der *Salpetrigsäure-Capryläther* am langsamsten.

P. Orloff (Orlow)[2]) theilte Seine[3]) Arbeit über die Darstellung des *Hexylglycerins* aus *Allyldimethylcarbinol* nunmehr ausführlich mit. *Hexylglycerinacetodibromhydrin* wurde durch Einwirkung von Brom auf die essigsaure Lösung des Essigäthers des Allyldimethylcarbinols dargestellt und sodann diese Verbindung mit essigsaurem Silber und wenig Essigsäureanhydrid zuerst auf dem Wasserbade, später auf dem Oelbade erwärmt. Aus dem in Aether löslichen Antheile des Reactionsproductes liefsen sich jedoch durch Destillation unter vermindertem Drucke (16 mm) nur kleine Mengen des erwarteten *Hexylglycerintriacetins*, eine dicke, zwischen 160 und 180° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, erhalten; der weitaus gröfste Theil des Rohproductes zersetzte sich unter Abspaltung von Essigsäure, indem sich wahrscheinlich das *Diacetin* eines *ungesättigten Hexylglycols* bildete. — Versuche, durch Kochen von Hexylglycerindibromhydrin mit Wasser oder durch Einwirkung von Bleioxyd bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dibromhydrin zu dem Hexylglycerin zu gelangen, führten ebenfalls nicht zum Ziele. Im ersten Falle wurde der gröfste Theil des Dibromhydrins verharzt, im zweiten nur eine äufserst geringe Menge des gesuchten Körpers erhalten. Ein besseres Ergebnifs lieferte die Zersetzung des Dibromhydrins durch Baryumoxyd. Man verfährt dabei am besten nach folgender Methode. Je 10 g Allyldimethylcarbinol werden mit 1000 g Wasser vermischt, unter Kühlung etwa 16 g Brom eingetragen und so lange Aetzbaryt zugefügt, bis die alkalische Reaction nur noch langsam verschwindet, was nach Ver-

---

[1]) JB. f. 1885, 1157. — [2]) Ann. Chem. 233, 351; Bull. soc. chim. [2] 45, 253 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1886, 543. — [3]) JB. f. 1884, 938.

lauf eines Monats der Fall ist. Dann wird die Flüssigkeit eingedampft (besser der gröfste Theil des Wassers abdestillirt), das Barym durch verdünnte Schwefelsäure, diese wieder durch kohlensaures Blei entfernt und das zur Trockne verdampfte Reactionsproduct mit Weingeist ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende, dicke, braune Syrup enthält noch Bromblei und mufs deshalb mit schwefelsaurem Silber behandelt werden. Das überschüssige Silbersulfat wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Barythydrat neutralisirt, eingedampft, nochmals mit Weingeist ausgezogen, dieser verdunstet, der Rückstand im Vacuum getrocknet und destillirt. Man erhält so das *Hexylglycerin* als eine farblose, dicke Flüssigkeit von süfslichem Geschmacke, welche sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst und unter 17 bis 18 mm Druck bei 164,5 bis 165,5°, unter 48 bis 50 mm Druck bei 190 bis 192° siedet. Das specifische Gewicht des Körpers ist 1,0936 bei 0° (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Seiner Constitution nach ist das Hexylglycerin ein primär-secundär-tertiäres Glycerin; $CH_2OH-CHOH-CH_2-C\equiv[-OH,=(CH_3)_2]$ [1]. Rauchende, bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Hexylglycerin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Das abgeschiedene Jod wurde durch etwas gelben Phosphor entfernt, das Product mit Wasser versetzt und abdestillirt, das entstandene Jodid abgehoben und getrocknet. Ein Theil desselben ging zwischen 140 und 150° über. Das Jodid wurde mit alkoholischer Kalilauge behandelt und das Destillat mit Wasser vermischt, wonach sich ein *Kohlenwasserstoff* ausschied, welcher nach dem Trocknen durch Chlorcalcium über Natrium zwischen 64 und 67° destillirte. Möglicher Weise lag in dem Jodid das *tertiäre Hexyljodid* (Siedepunkt 142°) aus Dimethylpropylcarbinol, in dem Kohlenwasserstoffe das *Dimethyläthyläthylen* (Siedepunkt 65 bis 67°)

---

[1] Das Hexylglycerin aus Butylallylmethylcarbinol von Markownikoff und Kablukoff (JB. f. 1880, 611; f. 1881, 514) siedet bei 181° unter 10 mm Druck; das isomere Hexenylglycerin (Hexylenglycerin) von Lieben und Zeisel (JB. f. 1883, 959 f.) bei 170 bis 176° unter 53 mm Druck.

vor. Bei sorgfältiger Abkühlung entsteht aus molekularen Mengen von wässeriger, unterchloriger Säure (durch Einleiten von Chlor in Wasser, in welchem Quecksilberoxyd vertheilt ist, dargestellt) und Allyldimethylcarbinol das *Hexylglycerinmonochlorhydrin*, welches nach dem Eindampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure mit Aether aufgenommen werden kann. Nach dem Verdampfen des letzteren scheiden sich Krystalle von Quecksilberchlorid und das Chlorhydrin, eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche sich beim Stehen dunkel färbt, aus. Eine wässerige Lösung dieses (unreinen) Hexylglycerinmonochlorhydrins wurde mit Aetzkali im Ueberschusse versetzt, vom Quecksilberoxyd abfiltrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt und das Wassser theilweise abdestillirt. Beim Eindampfen des Destillationsrückstandes schied sich eine dickflüssige, ölige Substanz aus, welche sich in Alkohol löste und nach Verflüchtigung desselben als dicker Syrup zurückblieb. Derselbe wurde zur weiteren Reinigung in Aether-Alkohol gelöst und von etwas Quecksilber durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung befreit. Nach dem Verdampfen des Weingeistes hinterblieb nunmehr reines *Hexylglycerin*, welches sich also auf diese Weise rasch und in guter Ausbeute erhalten läfst. — Alkoholisches Kali wirkt auf eine ätherische Lösung von Hexylglycerinmonochlorhydrin unter Bildung von *Glycid* ein, indem sich ein Molekül Chlorwasserstoff abspaltet. Das durch Einwirkung von Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd und Wasser auf *Allyldimethylcarbinol* entstehende *Hexylglycerinmonojodhydrin*, eine dicke, bräunliche Flüssigkeit, konnte nicht im reinen Zustande erhalten werden. Die Reindarstellung des *Hexylglycerindichlorhydrins* aus Chlor und Allyldimethylcarbinol erwies sich als unausführbar.

Fr. Iwig und O. Hecht [1]) vervollständigten Ihre früheren [2]) Mittheilungen über die Producte der Oxydation des *Mannits* mit übermangansaurem Kalium. Einen bereits früher als Oxydationsproduct gefundenen Körper, welchen sie zuerst für eine Zuckerart gehalten hatten, erkannten Sie nunmehr als *Erythrit-*

---

[1]) Ber. 1886, 468. — [2]) JB. f. 1881, 515.

säure, da die aus Erythrit nach Lamparter[1]) dargestellte Erythritsäure mit demselben vollständig identisch war. Dem *neutralen erythritsauren Calcium* kommt die Formel $Ca(C_4H_7O_5)_2 . 2H_2O$ zu, das Wasser entweicht bei 100°; das Salz löst sich leicht in Wasser, kaum in Alkohol. *Neutrales erythritsaures Baryum*, $Ba(C_4H_7O_5)_2 . 2H_2O$, läfst sich leicht durch Behandeln von Erythritsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryum erhalten. *Basisches erythritsaures Baryum*, $BaC_4H_6O_5 . 2H_2O$, aus der freien Säure und Baryumhydroxydlösung als voluminöser Niederschlag gewonnen, verliert sein Wasser bei 130°. Dem wasserfreien Salze dürfte die Formel $CH_2OH–CHOH–CH=[–CO–O–Ba–O–]$ zukommen. Das bei 120° getrocknete *basische erythritsaure Calcium* hat die Formel $CaC_4H_6O_5$. Bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung und nach den früher[2]) angegebenen Mengenverhältnissen entstehen also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, *Weinsäure* und *Erythritsäure*; die Spaltung des Mannitmoleküls zu Oxalsäure und Erythritsäure erfolgt zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome. Der gröfste Theil der entstandenen Erythritsäure unterliegt weiterer Umwandlung zu Weinsäure, Oxalsäure u. s. w. Der Umstand, dafs bei den Analysen der erythritsauren Salze verschiedener Darstellung stets zu wenig Wasserstoff gefunden wurde, sowie das starke Reductionsvermögen der Erythritsäure machen es wahrscheinlich, dafs diese Säure mit einer *Aldehydsäure*, $C_4H_6O_5$ = CHO–CHOH–CHOH–COOH, identisch ist oder doch bedeutende Mengen derselben enthält. — F. W. Dafert[3]) bemerkte zu vorstehender Abhandlung von Iwig und Hecht, dafs Dieselben bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium die von Ihm[4]) aufgefundene Lävulose deshalb nicht erhalten hätten, weil Sie unter anderen Mengenverhältnissen wie Dafert[5]) gearbeitet. Die von

---

[1]) JB. f. 1865, 590 (Erythroglucinsäure). — [2]) JB. f. 1881, 515 (wegen der Mengenverhältnisse, welche im JB. nicht angegeben sind, mufs die Originalabhandlung eingesehen werden). — [3]) Ber. 1886, 911. — [4]) JB. f. 1884, 938 f. — [5]) JB. f. 1884, 939; dort ist anstatt 40 g Mannit 400 g, anstatt 30 g Kaliumpermanganat 300 g zu lesen.

Iwig und Hecht erhaltene Erythritsäure hält Er nicht für ein Oxydationsproduct des Mannits, auch die vorstehend erwähnte Spaltung des Mannitmoleküls scheint Ihm unbewiesen. — Auf diesen Angriff Dafert's erwiderten Fr. Iwig und O. Hecht[1]) und vertheidigten Ihre früher erhaltenen Resultate.

A. Ssiwoloboff (Siwoloboff, Ssiwolobow)[2]) untersuchte das *Mannitdichlorhydrin* und dessen Verhalten bei der Reduction. Die von Bouchardat[3]) angegebene Darstellungsweise des Mannitdichlorhydrins änderte Er vortheilhaft dahin ab, dafs anstatt der bei 0° gesättigten Salzsäure die gewöhnliche, rauchende Salzsäure vom spec. Gewichte 1,19 zur Anwendung kam[4]). Demgemäfs wurde eine Lösung von 1 Thl. Mannit in 10 Thln. Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) in weiten zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden lang auf 105 bis 107° erhitzt, die stark gebräunte Lösung bei etwa 40° bis zur Syrupdicke verdampft, die sich ausscheidenden Krystalle abgeprefst und aus warmem Wasser umkrystallisirt. Durch Behandeln der heifsen, alkoholischen Lösung mit Thierkohle kann man nach dem Erkalten des Filtrats das Mannitdichlorhydrin völlig rein in dünnen, weifsen, perlmutterglänzenden Täfelchen erhalten. In 100 Thln. einer bei 15° gesättigten alkoholischen Lösung sind 2,4 Thle., in 100 Thln. einer siedend gesättigten Lösung 15,5 Thle. des Dichlorhydrins enthalten. Um aus dem Mannitdichlorhydrin den vieratomigen Alkohol, $C_6H_{10}(OH)_4$, zu gewinnen, wurde dasselbe mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung reducirt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, das schwefelsaure Natrium gröfstentheils durch mehrmaliges Abkühlen der Lösung, der Rest des Sulfats und das Chlornatrium durch wiederholtes Ausziehen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Masse mit absolutem Alkohol entfernt. Der schliefslich erhaltene Syrup bestand aus *Mannitanmonochlorhydrin*, welches bei sehr langer (zwei bis drei Monate) fortgesetzter Reduction in das zweite Anhydrid des Mannits, das

---

[1]) Ber. 1886, 1561. — [2]) Ann. Chem. 233, 368; Ber. (Ausz.) 1886, 297; Bull. soc. chim. [2] 46, 824 (Corresp.). — [3]) JB. f. 1872, 778; f. 1875, 792. — [4]) Vgl. de Luynes, JB. f. 1864, 498 (Erythritdichlorhydrin).

β-Mannid[1]) übergeht. Das Dichlorhydrin wird also auf diese Weise nicht reducirt, sondern zersetzt. Auch durch Zink und Salzsäure, sowie durch elektrolytisch aus Salzsäure entwickelten Wasserstoff läfst sich Mannitdichlorhydrin nicht reduciren. Beim Kochen einer verdünnten, alkoholischen Lösung des Dichlorhydrins mit Zinkstaub entsteht nur wenig Salzsäure und Mannitanmonochlorhydrin. — Das *β-Mannid* ist ein fester Körper vom Schmelzpunkt 119°, löslich in Alkohol, leichter löslich in Wasser, mit welchem es leicht übersättigte Lösungen bildet, unlöslich in Aether. Aus wässeriger Lösung krystallisirt β-Mannid in grofsen, glänzenden Prismen, aus Weingeist in feinen, glänzenden, prismatischen Nadeln. Unter 16 mm Druck destillirt es fast unzersetzt zwischen 205 und 210°. Unter gewöhnlichem Druck sublimirt es bei 140° langsam in dünnen, spröden Nadeln. Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung ist es ein wenig flüchtig. Das β-Mannid schmeckt schwach süfslich und dreht das polarisirte Licht nach rechts, $[\alpha]_D = 94{,}05°$. Es verbindet sich nicht mit Wasser und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen.

Ueber die Mittheilung von S. Reformatzky[2]), betreffend die Darstellung *mehratomiger Alkohole* und ihrer Derivate, ist bereits[3]) berichtet worden.

A. Tschebotareff und A. Saytzeff[4]) stellten das *Aethyldipropylcarbinol* synthetisch durch Einwirkung von Aethyljodid und Zink auf *Dipropylketon* (*Butyron*) und Zersetzung der entstehenden zink-organischen Sauerstoffverbindung durch Wasser dar[5]). Die beste Ausbeute läfst sich bei Anwendung von 3 Molekülen Aethyljodid auf 1 Molekül Butyron erzielen. Demgemäfs wurde eine Mischung von 70 g Butyron und 287 g Aethyljodid auf frisch geglühtes, feinkörniges Zink gegossen und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Reaction

---

[1]) JB. f. 1884, 943 (Siwolobow, Sokolokoff). — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 245 (Corresp.) — [3]) JB. f. 1885, 1208 f. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 193; Ber. (Ausz.) 1886, 59; Bull. soc. chim. [2] 45, 256 (Corresp.) — [5]) Siehe JB. f. 1885, 1155 f. die Mittheilung über die Synthese tertiärer gesättigter Alkohole von A. Saytzeff, daselbst auch die allgemeinen Gleichungen, nach welchen diese Synthesen vor sich gehen.

ging im Verlaufe mehrerer Tage bereits in der Kälte vor sich und zeigte sich durch eine starke Verdickung der Flüssigkeit an. Schliefslich wurde der Inhalt des Kolbens umgerührt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und in kleinen Portionen in einen mit Wasser und Eis angefüllten Kolben eingetragen, wobei unter Gasentwickelung (Aethan) eine energische Zersetzung stattfand. Dann wurde das Zinkoxyd in Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit abdestillirt, das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel (105 g) getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge (36 g) ging von 170 bis 180° über; der Siedepunkt der reinen Verbindung liegt bei 179,5° (corr.). Das so gewonnene *Aethyldipropylcarbinol*, $C(OH)(C_2H_5)(C_3H_7)_2$, ist eine durchsichtige, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Das specifische Gewicht des Alkohols ist 0,83492 bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur). Mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 12 Stunden lang auf 140° erhitzt, geht das Carbinol in seinen Essigäther über. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Waschen mit Wasser und Sodalösung entfernt und durch darauf folgendes Fractioniren des getrockneten Reactionsproductes das *essigsaure Aethyldipropylcarbinol*, $(C_2H_5)(C_3H_7)_2COCOCH_3$, als eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 188 bis 192° erhalten, deren spec. Gewicht 0,8697 bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) ist. Zur Oxydation des Aethyldipropylcarbinols wurden 33 g Kaliumdichromat in 188 g Wasser gelöst, 47 g Schwefelsäure und 8 g Carbinol zugegeben. Nach 12- bis 15 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation vollendet. Aufser Kohlensäure, welche sich während des Erwärmens entwickelt hatte, liefsen sich in dem Destillate des mit Wasser verdünnten Reactionsproductes *Butyron*, *Nonylen*, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nachweisen.

A. Gortaloff und A. Saytzeff[1]) erhielten durch Einwirkung von Methyljodid (3 Mol.) und Zink auf Dipropylketon (Butyron)

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 202; Ber. (Ausz.) 1886, 60; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.).

(1 Mol.) und Zersetzen des krystallinischen Reactionsproductes durch Wasser das *Methyldipropylcarbinol.* Die Synthese wurde, wie vorstehend für das Aethyldipropylcarbinol beschrieben, vorgenommen, nur wurde die Mischung von Methyljodid, Butyron und Zink mit Wasser gekühlt. Das *Methyldipropylcarbinol*, $C(OH)(CH_3)(C_3H_7)_2$, ist eine ziemlich bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 161,5° (corr.) siedet und sich leicht in Alkohol und Aether, aber fast gar nicht in Wasser löst. Das specifische Gewicht des Carbinols ist 0,82479 bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°. Das *essigsaure Methyldipropylcarbinol*, $(CH_3)(C_3H_7)_2CO(COCH_3)$, durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf das Carbinol gewonnen, ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem Geruche, welche bei 174 bis 176° siedet und bei 20° das spec. Gewicht 0,8588 (bezogen auf Wasser von 20°) besitzt. Bei der Oxydation des Methyldipropylcarbinols mit dem Chromsäuregemisch liefsen sich nachweisen: etwas *Butyron*, sowie *Kohlensäure* und *Buttersäure* in kleinerer, *Essigsäure* und *Propionsäure* in gröfserer Menge.

S. Barataeff und A. Saytzeff[1]) gewannen durch Einwirkung von Aethyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Diäthylketon* (1 Mol.) und Zersetzen des Reactionsproductes mit Wasser, unter Einhaltung des für die Synthese des Methyldipropylcarbinols (siehe oben) angegebenen Verfahrens, das *Triäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_3C(OH)$ [2]), eine durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherähnlichem Geruche, dem Siedepunkte 141 bis 143° und dem spec. Gewichte 0,84016 bei 20° (bezogen auf Wasser von 20°). Das *essigsaure Triäthylcarbinol*, $(C_2H_5)_3CO(COCH_3)$, siedet bei 160 bis 163°. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen aus dem Triäthylcarbinol: ein *Heptylen*, C_7H_{14}, Diäthylketon, Kohlensäure, Propionsäure und Essigsäure.

Anders verlief die von D. Ustinoff und A. Saytzeff[3])

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 463; Ber. (Ausz.) 1886, 60; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1871, 423. — [3]) J. pr. Chem. [2] 34, 468; Ber. (Ausz.) 1886, 61; Bull. soc. chim. [2] 45, 257 (Corresp.).

untersuchte Einwirkung von Propyljodid (3 Mol.) und Zink auf *Dipropylketon* (1 Mol.). Unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes der Aethylenreihe spaltete sich aus dem Propyljodid Jodwasserstoff ab, durch welchen dann bei Gegenwart von Zink das Butyron zu einem secundären Alkohol, dem *Dipropylcarbinol*, reducirt wurde. Im Uebrigen liefs sich die Reaction in der Art ausführen, wie vorstehend (Seite 1215 f.) bei der Synthese des Aethyldipropylcarbinols angegeben. Das *Dipropylcarbinol*, $(C_3H_7)_2CHOH$, ist eine farblose Flüssigkeit von schwach campherartigem Geruche und dem Siedepunkte 154 bis 155°, deren specifisches Gewicht bei 20° (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur) 0,82003 beträgt. Das *essigsaure Dipropylcarbinol*, $(C_3H_7)_2CHO(COCH_3)$, ist eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 170 bis 172° und dem spec. Gewichte 0,8601 bei 20° (bezogen auf Wasser von 20°). Zur Oxydation des Dipropylcarbinols wurden zuerst auf 8 g Carbinol 7 g Kaliumdichromat, 10 g Schwefelsäure und 90 g Wasser genommen. Das Oxydationsproduct war *Dipropylketon* (*Butyron*). Als dagegen auf 3 g Carbinol ein Ueberschufs des Chromsäuregemisches (nämlich 10,5 g Kaliumdichromat, 13,5 g Schwefelsäure und 54 g Wasser) zur Anwendung kam, wurde das als Zwischenproduct entstehende Butyron vollständig zu Propionsäure und Buttersäure oxydirt.

R. Otto und A. Rössing[1]) stellten *Alkyldisulfide mit verschiedenen Radicalen* durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane synthetisch dar: $C_2H_5HS + C_6H_5HS + Br_2 = 2HBr + (C_2H_5, C_6H_5)S_2$ (Aethylphenyldisulfid). Sind die auf einander wirkenden Mercaptane einander nicht nahe verwandt, so entstehen neben dem gemischten Disulfide noch zwei einfache Disulfide in gröfserer oder geringerer Menge. Dies ist vorzugsweise der Fall, wenn das eine Mercaptan der Fettreihe, das andere der aromatischen Reihe angehört. — Zur Gewinnung von *Phenyl-p-tolyldisulfid*, $(C_6H_5, C_7H_7)S_2$, wurden Phenylsulfhydrat (1 Mol.) und p-Tolylsulfhydrat (1 Mol.) in

[1]) Ber. 1886, 3132.

Aether gelöst und dann Brom (die 2 Atomen entsprechende Menge) langsam unter Abkühlung zugesetzt. Bromwasserstoff und der noch unzersetzte Theil der Mercaptane wurde mit Kalilauge aufgenommen, worauf nach dem Abdestilliren des Aethers und dem Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure das reine Phenyl-p-tolyldisulfid als dickliches, schwach gelb gefärbtes Oel hinterblieb. Der Körper ist mit Alkohol und Aether mischbar, besitzt einen an flüchtige Schwefelverbindungen erinnernden Geruch, ist schwerer als Wasser, mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und erstarrt beim Abkühlen nicht. — *Aethylamyldisulfid*, $(C_2H_5, C_5H_{11})S_2$, wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Rohproduct wurde mit Wasserdämpfen fractionirt destillirt. Das Aethylamyldisulfid ist eine farblose, dünnflüssige, widerwärtig riechende Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, aber in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löst, leichter wie Wasser und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — *Aethylphenyldisulfid*, $(C_2H_5, C_6H_5)S_2$, wird aus Aethylsulfhydrat, Phenylsulfhydrat und Brom, wie oben beschrieben, dargestellt. Als Nebenproducte bildeten sich Aethyldisulfid und *Phenyldisulfid* (Schmelzpunkt 60°). — Ferner lassen sich nach der von Otto und Schiller[1]) aufgefundenen Reaction neben einfachen auch gemischte Alkyldisulfide durch Wechselwirkung von Sulfinsäuren und Mercaptanen mit ungleichen Radicalen erhalten:

$$C_6H_5SO_2H + 3\,C_2H_5(HS) = (C_6H_5, C_2H_5)S_2 + (C_2H_5)_2S_2 + 2\,H_2O.$$

Benzolsulfinsäure	Aethylmercaptan	Aethylphenyldisulfid	Aethyldisulfid

Molekulare Mengen *Benzolsulfinsäure* und *Aethylmercaptan* wurden zusammen mit Alkohol einige Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, welches etwas Aetznatron enthielt, durchgeschüttelt, das in Wasser unlösliche Oel mit Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen ging *Aethyldisulfid* (Siedepunkt 150 bis 151°) und sehr wenig

[1]) JB. f. 1876, 448.

Aethylphenyldisulfid über. Das nicht flüchtige, gelbe Oel wurde wieder in Aether gelöst und erwies sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als reines *Aethylphenyldisulfid*. Dieses Disulfid ist eine mercaptanähnlich riechende, gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol und Aether, nicht aber in Wasser löst. — Ebenso wirkt Phenylsulfhydrat auf *p-Toluolsulfinsäure* unter Bildung von *Phenyldisulfid* und *Phenyl-p-tolyldisulfid* ein. — Beim mehrstündigen Erhitzen von *Phenyldisulfoxyd* (1 Mol.) und *Aethylmercaptan* (4 Mol.) mit Alkohol im Rohr auf 110 bis 120° entstehen neben einander Aethyldisulfid, Aethylphenyldisulfid und Phenyldisulfid.

P. Jacobsen[1]) hat aus *Thioaniliden*, R–CSNH(C_6H_5), *Anhydroderivate* des *Amidophenylmercaptans*, R–C≡[=N–C_6H_4–S–], dargestellt. Wird der zuerst von Klinger[2]) erhaltene polymere (*β*-) *Thiobenzaldehyd* vier Stunden lang mit Anilin auf 210 bis 220° erhitzt, so entsteht unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff neben *Thiobenzanilid*, C_6H_5–CSNH(C_6H_5)[3]), und *Stilben* auch etwas *Benzenylamidophenylmercaptan*, C_6H_5–C≡[=N–C_6H_4–S–][4]). Beim längeren Erhitzen der Mischung von Thiobenzaldehyd und Anilin nimmt die Menge der Benzenylverbindung zu, die des Thiobenzanilids ab, so daſs ersterer Körper durch eine Umwandlung des letzteren zu entstehen scheint. In der That gelang es, durch Oxydation des Thiobenzanilids mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium Benzenylamidophenylmercaptan zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde in 65 ccm einer 20procentigen wässerigen Ferricyankaliumlösung eine verdünnte Lösung von 4,26 g Thiobenzanilid in Natronlauge eingegossen. Unter Entfärbung der Flüssigkeit tritt dann eine milchige Trübung ein, später sammelt sich am Boden des Gefäſses ein gelblicher Niederschlag an, welchem man das *Benzenylamidophenylmercaptan* durch Behandlung mit warmer concentrirter Salzsäure entzieht. Auf Zusatz von Wasser zu der salzsauren Lösung fällt die Verbindung

---

[1]) Ber. 1886, 1067. — [2]) JB. f. 1876, 488; f. 1877, 612. — [3]) JB. f. 1877 668. — [4]) JB. f. 1879, 445.

in weifsen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 114° liegt. Dieselbe wird durch Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Amidophenylmercaptan gespalten, ihr *Golddoppelchlorid* besitzt die Formel $C_{13}H_9NS.HCl.AuCl_3$. Der in Salzsäure unlösliche Theil des gelblichen Niederschlages besteht aus *Benzanilid*. Bei der Destillation von Thiobenzanilid [1]), welches man zuvor 20 Minuten lang am Rückflufskühler zum Sieden erhitzt hat, bilden sich ebenfalls beträchtliche Mengen von Benzenylamidophenylmercaptan. — Durch Oxydation von *Thioacetanilid* [2]) mit Ferricyankalium entsteht das *Aethenylamidophenylmercaptan*, $CH_3-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$. — Das Thioacetanilid läfst sich vortheilhaft gewinnen, wenn 33 g Phosphorpentasulfid zusammen mit 54 g Acetanilid 15 Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt und dann 250 ccm warmer Alkohol zugesetzt werden. Der zuerst entstandene braune Syrup löst sich dann unter Hinterlassung eines grauen Pulvers auf. Das Filtrat wird mit Natronlauge und Wasser versetzt, von einem krystallinischen Absatze — welcher aus unverändertem Acetanilid und *Diphenyläthenylamidin*, $CH_3-C\equiv[=N-C_6H_5, -NH-C_6H_5]$, besteht — wiederum abfiltrirt, mit Schwefelsäure bis zum Eintreten einer Trübung versetzt und das Thioacetanilid durch Kohlensäure ausgefällt. Zur Reinigung wird dasselbe nochmals in Natronlauge gelöst und die Fällung durch Kohlensäure wiederholt. — Die Oxydation des Thioacetanilids mit Ferricyankalium wird entsprechend der des Thiobenzanilids vorgenommen. Das sich abscheidende schwere Oel wird mit Aether ausgeschüttelt, letzterer verjagt und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, wodurch das *Aethenylamidophenylmercaptan* [3]) als farbloses, sich allmählich grün färbendes Oel vom Siedepunkte 238 bis 240° übergeht. Die Reaction verläuft indessen weit weniger glatt, wie beim Thiobenzanilid, die Ausbeute beträgt 30 bis 35 Procent der theoretischen; von der Benzenylbase wurden 60 Procent der theoretischen Ausbeute erhalten. — Bei der Destillation des Thioacetanilids

---

[1]) Vgl. Leo, JB. f. 1877, 668, sowie dessen Dissertation: Ueber substituirte Thiamide. Bonn 1878. — [2]) JB. f. 1878, 672. — [3]) JB. f. 1880, 410.

entsteht nicht — wie nach Analogie mit dem Thiobenzanilid zu erwarten wäre — Aethenylamidophenylmercaptan, sondern *Diphenyläthenylamidin.* — Theoretisch läfst sich der Uebergang der *Thioanilide* in Anhydroderivate des Amidophenylmercaptans nur unter Zugrundelegung der Isothiamidformel $R-C\equiv[=N-C_6H_5, -SH]$ für die Thioanilide erklären, wobei jedoch auch die Möglichkeit vorliegt, dafs die Thioanilide nach der Formel $R-C\equiv[-NH-C_6H_5, =S]$ (der Thioamidformel) zusammengesetzt sind und sich im Augenblicke der Reaction zu Isothiamiden umlagern. — Bei der Oxydation des *Phenylsulfurethans* in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium entstand der Hauptsache nach *Phenylsulfurethansulfür*, $C_6H_5-N=C(OC_2H_5)-S-S-(C_2H_5O)C=N-C_6H_5$ [1], welches aus Alkohol in schiefwinkeligen Täfelchen vom Schmelzpunkt 100° krystallisirte und sich durch Erwärmen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung wieder in Phenylsulfurethan verwandeln liefs. Daneben wurde aber in geringer Menge auch *Aethoxysenföl*, $C_2H_5-O-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$ [2], erhalten, welches durch Kochen mit Salzsäure in das *Oxysenföl*, $OH-C\equiv[=N-C_6H_4-S-]$, haarfeine, weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 138 bis 139°, übergeführt werden konnte. Dagegen entstand bei der Oxydation des *Sulfocarbanilids* mit alkalischer Ferricyankaliumlösung kein Anilidosenföl, sondern neben einer schwer löslichen, amorphen Verbindung viel *Carbanilid.*

G. Bender [3] hat, im Anschlusse an Seine früheren Untersuchungen [4], neue *Kohlensäureäther* und Abkömmlinge derselben dargestellt. Dem von Ihm [5] durch Erhitzen des Naphtyläthylcarbonats (aus α-Naphtol) erhaltenen Körper, $C_{21}H_{12}O_2$, kommt wahrscheinlich die Constitution des *Dinaphtylenketonoxydes*, $C_{10}H_6=[-CO-, -O-]=C_{10}H_6$, zu [6]. Erhitzt man den aus β-Naphtol und Chlorkohlensäure-Aethyläther entstehenden *Orthokohlensäure-β-Dinaphtyldiäthyläther* (*β-Dinaphtyldiäthylcarbonat* [7]) einige Zeit zum Sieden, so erfolgt Spaltung in β-Naphtol und ein *isomeres*

---

[1]) JB. f. 1880, 428 f. — [2]) Vgl. JB. f. 1879, 350. — [3]) Ber. 1886, 2265. — [4]) JB. f. 1880, 614 f. — [5]) JB. f. 1880, 615. — [6]) Vgl. Perkin, JB. f. 1883, 984 (Diphenylenketonoxyd). — [7]) JB. f. 1880, 615.

Dinaphtylenketonoxyd, $C_{21}H_{12}O_2$, welches aus Benzol in dünnen Prismen vom Schmelzpunkte 194° krystallisirt und wie sein Isomeres sehr schwer löslich und gegen Reagentien sehr beständig ist. — Die *gemischten Kohlensäureäther* des *Phenols*, des *p-Kresols* und des *Thymols* gehen beim drei- bis vierstündigen Erhitzen im Rohr auf etwa 300° unter Bildung von Kohlensäure-Diäthyläther in die Kohlensäureäther der betreffenden Phenole über. Nach Beendigung des Erhitzens wird der unveränderte Theil des Ausgangsmaterials durch Wasserdampf abgetrieben und der bald krystallinisch erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. So entsteht aus *Kohlensäure-Phenyläthyläther* der *Kohlensäure-Diphenyläther* (*Diphenylcarbonat* [1]), aus *Kohlensäure-p-Tolyläthyläther* (*p-Tolyläthylcarbonat*) der *Kohlensäure-p-Ditolyläther* (*p-Ditolylcarbonat*), welcher bei 115° schmilzt und sich nicht in Wasser, wenig in heifsem Alkohol löst; aus *Kohlensäure-Thymyläthyläther* (*Thymyläthylcarbonat*), einer dicken farblosen, bei 260° siedenden Flüssigkeit, der *Kohlensäure-Dithymyläther* (*Dithymylcarbonat*) vom Schmelzpunkte 60°. Die drei Phenoläther krystallisiren in Prismen. *Kohlensäure-o-Mononitrophenyläthyläther* (*o-Mononitrophenyläthylcarbonat*) entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf die alkoholische, mit Wasser versetzte Lösung von o-Nitrophenolkalium als ein schweres gelbes Oel, welches unter Zersetzung bei 275 bis 285° siedet und mittelst Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu *Kohlensäure-o-Monoamidophenyläthyläther* (*o-Monoamidophenyläthylcarbonat*), $C_6H_4(NH_2)-OCOOC_2H_5$, reducirt wird. Der Amidoäther wird aus Wasser umkrystallisirt, er schmilzt bei 95° und ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Destillirt man denselben oder erhitzt ihn auf 220 bis 230°, so entweicht Alkohol und es bildet sich eine *Verbindung* von der Formel $C_7H_5NO_2$, welche bei 141° schmilzt [2]) und aus ihrer Lösung in Alkalien unverändert durch Säuren gefällt wird. Erhitzt man diese Verbindung, $C_7H_5NO_2$, mit alkoholischem Kali und Aethyljodid am

---

[1]) JB. f. 1869, 428 f. (Kohlensäure-Phenol); JB. f. 1870, 395 (kohlensaures Phenol). — [2]) Vergl. S. 1224.

Rückflufskühler, so entsteht der Aether $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, welcher, mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure in *salzsaures Aethyl-o-amidophenol*, $C_6H_4(OH, NHC_2H_5).HCl$, übergeht. Es kommt daher dem Aethyläther, $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, die Constitution eines *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure-Aethyläthers*, $C_6H_4=[-NC_2H_5-, -O-]=CO$, zu, und ist die Verbindung $C_7H_5NO_2$ als *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure*, $C_6H_4=[-NH-,-O-]=CO$, aufzufassen. Beim Erhitzen der Anhydroverbindung mit Phenylhydrazin bildet sich ein *Phenylhydrazid*, $C_6H_4=[-NH-,-O-]=C=N-NHC_6H_5$, gelbe Nädelchen, welche bei 208° schmelzen und in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Auch α-Naphtylamin geht mit dem Anhydrokörper unter Wasseraustritt eine Verbindung ein; die *Acetylverbindung* entsteht beim Kochen des Anhydrokörpers mit Essigsäureanhydrid, ein *Mononitroderivat*, lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 256°, beim Erwärmen desselben mit roher Salpetersäure. Brom wirkt auf die Lösung der Anhydroverbindung in Chloroform unter Bildung einer *Monobromverbindung*, schöne Blättchen vom Schmelzpunkte 196°, ein. — In einem Nachtrage zu vorstehender Abhandlung bemerkte Derselbe [1]), dafs die *Anhydro-o-amidophenylkohlensäure* identisch sei mit dem von Groenvik [2]) und Kalckhoff [3]) dargestellten *o-Oxycarbamidophenol*, sowie mit dem von Sandmeyer [4]) erhaltenen *Oxymethenylamidophenol*, $C_6H_4=[-N=,-O-]\equiv COH$, so dafs also für die Anhydro-o-amidophenylkohlensäure (siehe oben) zwei Constitutionsformeln möglich wären. Der Schmelzpunkt der Anhydroverbindung liegt nicht bei 141°, wie oben angegeben, sondern bei 137 bis 138°; der Aether, $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$, schmilzt bei 29° und fällt aus seiner Lösung in kalter concentrirter Salzsäure sofort als ein sehr unbeständiges Chlorhydrat aus.

J. Alekhine [5]) untersuchte die *Melizitose*, eine Zuckerart, welche sich in dem *turkestanischen Manna* (Taraudjabine genannt) findet. Die Melizitose bildet sowohl wasserfreie wie wasser-

---

1) Ber. 1886, 2950. — 2) JB. f. 1876, 747 f. (Oxycarbanil?). — 3) JB. f. 1883, 910. — 4) Dieser JB. S. 794. — 5) Bull. soc. chim. [2] 46, 824.

haltige Krystalle, die ersteren schmelzen bei 147 bis 148⁰. Durch Inversion geht die Melizitose in Dextrose über. Mit Phenylhydrazin geht die Melizitose eine krystallinische Verbindung ein. Weder die Melizitose noch die aus derselben dargestellte *Octoacetylmelizitose* reduciren Fehling'sche Lösung.

Aromatische Alkohole.

A. Biedermann und P. Jacobson[1]) haben ein *Naphtalin der Thiophenreihe*, das *Thiophten*, $C_6H_4S_2$, welches zwei Schwefelatome enthält, dargestellt, indem Sie je 30 g Citronensäure mit dem doppelten Gewichte Phosphortrisulfid destillirten und die entweichenden Dämpfe in Wasser leiteten. Die Destillate wurden mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt, wobei ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel überging. Die ätherische Lösung dieses Oeles wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verjagt und das hinterbleibende Oel fractionirt. Die Hauptmenge siedete zwischen 220 und 230⁰. Zur weiteren Reinigung wurde das Thiophten in seine *Pikrinsäureverbindung*, $C_6H_4S_2 . C_6H_3O(NO_2)_3$, übergeführt, welche beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Thiophten und Pikrinsäure in prächtigen gelben Nadeln ausfällt. Das *Pikrinsäure-Thiophten* schmilzt bei 133⁰ und ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Durch Zersetzen desselben mit Natronlauge läfst sich das reine *Thiophten*,

S–CH=CH–C–CH=CH–S, abscheiden, welches nunmehr constant
└──────────C──────────┘

bei 224 bis 226⁰ (corr.) siedet, bei — 10⁰ noch flüssig ist und einen an reine Theerkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Die Indopheninreaction[2]) giebt es in der Kälte nach längerem Stehen, sofort beim Erwärmen. Aus 500 g Citronen-

---

[1]) Ber. 1886, 2444. — [2]) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1760.

säure konnten nur 3,3 g Thiophten gewonnen werden; etwas grölser wird die Ausbeute bei der Destillation von *Tricarballylsäure* mit Schwefelphosphor. *Tetrabromthiophten*, $C_6Br_4S_2$, entsteht durch Einwirkung von Bromwasser und überschüssigem Brom auf Thiophten. Läfst man die Lösung des Rohproductes in Schwefelkohlenstoff verdunsten, so hinterbleiben lange Nadeln, welche aus Benzol umkrystallisirt werden können, dann bei 172° schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind. Der Körper ist ein Substitutionsproduct, da er durch alkoholisches Kali nicht verändert wird.

J. Biedermann[1]) arbeitete eine Methode zur Darstellung des *p-Oxybenzylalkohols* aus. Die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in einer Mischung von 10 Thln. Wasser und 5 Thln. Alkohol wird mit Schwefelsäure angesäuert und durch allmähliches Eintragen von 40 Thln. dreiprocentigem Natriumamalgam reducirt, wobei eine Erwärmung vermieden und die Flüssigkeit immer schwach sauer gehalten werden mufs. Dann wird dieselbe vom Quecksilber abgegossen, stark angesäuert, nach zwölfstündigem Stehen filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug wird mit saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um unzersetzten p-Oxybenzaldehyd zu entfernen und erhält man sodann durch Verdunsten des Aethers den p-Oxybenzylalkohol, $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OH_{[4]}]$, in concentrisch angeordneten Nadeln. Dieselben werden von etwas beigemengtem Di-p-oxyisohydrobenzoïn[2]) durch Waschen mit wenig Wasser getrennt und durch mehrmaliges Lösen in heifsem Chloroform und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Man erhält so den Körper in feinen weifsen Nadeln, welche bei 110° schmelzen, sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn lösen und von concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll rothvioletter Farbe aufgenommen werden. Neben dem p-Oxybenzylalkohol entsteht aufser Di-p-oxyisohydrobenzoïn auch *Di-p-oxyhydrobenzoïn*[3]). Ueberläfst man die Lösung von p-Oxy-

---

[1]) Ber. 1886, 2373. — [2]) Siehe Tiemann, diesen JB.: aromatische Aldehyde (Reduction). — [3]) JB. f. 1877, 615 (Herzfeld, Hydroparaoxybenzoïn).

benzaldehyd in alkoholischer Kalilauge längere Zeit sich selbst, so wird der Aldehyd — indessen nur zum kleineren Theile — in p-Oxybenzylalkohol und p-Oxybenzoësäure gespalten. — Zur Gewinnung von *Essigsäure-p-Oxybenzyläther*, $C_6H_4=[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OH_{[4]}]$, trägt man unter gelindem Erwämen p-Oxybenzylalkohol in eine Mischung von Eisessig und Schwefelsäure ein, erhitzt, läſst längere Zeit stehen, gieſst in kaltes Wasser, neutralisirt mit Sodalösung und zieht mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren des Rohproductes aus Wasser erhält man die reine Verbindung in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 84° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer löslich sind. — Beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen des p-Oxybenzylalkohols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° und Eingieſsen des Reactionsproductes in Wasser entsteht ein gelbes Oel, welches bei wiederholtem Waschen mit Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Man löst denselben mehrmals in heiſsem Chloroform und fällt mit Ligroïn, wodurch man kleine, gelblich gefärbte Nadeln, den *Essigsäure-p-acetoxybenzyläther*, $C_6H_4 =[-CH_2OC_2H_3O_{[1]}, -OC_2H_3O_{[4]}]$, erhält. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser und verhält sich sonst gegen Lösungsmittel wie die vorige Verbindung. — *Anisalkohol*, $C_6H_4=[-CH_2OH_{[1]}, -OCH_{3[4]}]$, entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit Kaliumhydrat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Rohr auf 100°. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, Methylalkohol und überschüssiges Methyljodid verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Anisalkohol zunächst als Oel, welches über Schwefelsäure erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser läſst sich derselbe in weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkte 45° erhalten.

Nach E. Hjelt[1]) läſst sich durch Erhitzen von o Xylenylchlorid mit Wasser[2]), sowie durch Oxydation des *Phtalalkohols*[3])

---

[1]) Ber. 1886, 411. — [2]) Vgl. Hjelt, JB. f. 1885, 742. — [3]) JB. f. 1879, 504; vgl. auch JB. f. 1869, 301 (Phtalalkohol-Anhydrid).

mit Chromsäure und Schwefelsäure ein aldehydartiges Oel gewinnen, welches wahrscheinlich *o-Phtalaldehyd*[1]) ist und mit Ammoniak eine intensiv blaugefärbte Verbindung bildet. Diesen Aldehyd in reinem Zustande zu gewinnen, ist noch nicht gelungen. Derselbe ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, in Wasser schwer löslich und wirkt auf ammoniakalische Silberlösung sofort reducirend. Unter gewissen Umständen geht die Verbindung in *Phtalid* über.

Derselbe[2]) hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Phtalalkohol* untersucht. Löst man Phtalalkohol in einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser und erwärmt auf 70°, so entsteht erst eine Trübung, dann eine harte hornartige Masse; bei Anwendung von viel Schwefelsäure aber ein feines, gelbliches Pulver, welches durch Auskochen mit Sodalösung und Waschen mit warmem Wasser, Alkohol und Aether gereinigt werden kann. Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Analyse zeigte, dafs derselbe durch Wasserabspaltung aus der Phtalsäure entstanden war; eine bestimmte Formel konnte noch nicht aufgestellt werden. Die Verbindung ist jedenfalls sehr hochmolekular und mit einem von Grimaux[3]) aus Hexylenbromid und Wasser bei 200° erhaltenen Körper, $(C_8H_8O)_n$, identisch. Vom Chromsäuregemisch, sowie von Chamäleonlösung wird sie nur schwierig angegriffen, concentrirte Salpetersäure verwandelt sie in eine Nitrosäure. Der Bildung des festen Körpers geht die Abscheidung eines Oeles voraus, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phtalalkohol rechtzeitig unterbrochen wird. Dem syrupösen Oele, welches nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibt, kommt nach der Analyse die Formel $C_{16}H_{18}O_3$ zu. Dieses Zwischenproduct scheint also durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Phtalalkohol entstanden zu sein. Verdünnte Schwefelsäure (2:1) führt dasselbe in das oben beschriebene Anhydrid über.

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 742; diesen JB. S. 641. — [2]) Ber. 1886, 1538. — [3]) JB. f. 1870, 536 f. („Condensirte Glycole").

s-Diphenylglycerinäther, $C_6H_5OCH_2-CHOH-CH_2OC_6H_5$, entsteht nach A. Rössing[1]) durch Einwirkung von 2 Mol. Phenolkalium auf 1 Mol. s-Dichlorhydrin unter lebhafter Reaction und Abscheidung von Chlorkalium. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgezogen. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende hellgelbe Oel erstarrte beim Stehen über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse, welche aus starkem Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Man erhält so den s-Diphenylglycerinäther in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 80 bis 81° schmelzen und sich nicht in Wasser, wohl aber in Aether, Benzol, Chloroform und heifsem Alkohol — schwer in kaltem — lösen. Die Ausbeute ist eine fast quantitative. Die Verbindung ist sehr beständig, durch concentrirte Kalilauge wird sie nur schwierig in ihre Componenten, Phenol und Glycerin, zerlegt. Die *Natriumverbindung*, $(C_6H_5OCH_2)_2CHONa$, eine zähe, gelbliche, theilweise krystallinisch erstarrende Masse, erhält man durch Auflösen der äquivalenten Menge Natrium in einer Lösung des Aethers in Benzol und Erwärmen. — Der *Acetyläther des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_6H_5OCH_2-CHOCOCH_3-CH_2OC_6H_5$, entsteht unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, wenn Diphenylglycerinäther nach und nach mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid versetzt wird. Die flüssige Masse wird in Wasser gegossen, das zu Boden sinkende Oel mit reinem Wasser ausgewaschen und mit Aether ausgezogen. Nach der Entfernung des Aethers hinterbleibt ein helles Oel, welches über Schwefelsäure zu Krystallen erstarrt, die sich durch Krystallisation aus wässerigem Alkohol reinigen lassen und bei 70 bis 71° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol. Die *Triacetylverbindung des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_{21}H_{22}O_6$, ein gelbes, nicht unzersetzt destillirbares Oel, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid (der vier- bis fünffachen Menge) auf s-Diphenylglycerinäther. — Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Aether bildete

---

[1]) Ber. 1886, 63.

sich der *Benzoyläther des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_6H_5OCH_2-CHOCOC_6H_5-CH_2OC_6H_5$, grofse, anscheinend monokline, plattenförmige Krystalle, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 66 bis 67° schmolzen. Die Verbindung verhält sich gegen Lösungsmittel wie der Acetyläther. — Die *Tribenzoylverbindung des s-Diphenylglycerinäthers*, $C_{36}H_{28}O_6$, ist ein dickes, nicht erstarrendes und nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Diese sämmtlichen Verbindungen werden durch Kalilauge ziemlich leicht verseift. — Erwärmt man Diphenylglycerinäther mit concentrirter Schwefelsäure, so löst sich derselbe mit tiefrother Farbe zu der *m-Disulfosäure des s-Diphenylglycerinäthers*, $HSO_3C_6H_4OCH_2-CHOH-CH_2OC_6H_4SO_3H$. Durch Neutralisation der in Wasser gegossenen Lösung mit kohlensaurem Baryum erhält man das Baryumsalz der Sulfonsäure, eine krystallinische Masse, aus demselben durch Zersetzung seiner concentrirten Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, vorsichtiges Eindampfen des Filtrates und Stehenlassen über Schwefelsäure die freie *Disulfonsäure* als eine dickflüssige Masse, welche sich beim Erwärmen leicht zersetzt. Die Salze der Schwermetalle (Blei, Silber, Kupfer u. s. w.) erzeugen in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure verschieden gefärbte Niederschläge; die Alkali- und Erdalkalisalze der Sulfonsäure sind leicht lösliche, wasserhelle Krystallblätter und enthalten 2 Moleküle Krystallwasser. Analysirt wurde das *Kaliumsalz*. Dafs der Sulfonsäure in der That die oben angegebene Constitutionsformel zukommt, liefs sich durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit höchst concentrirter Kalilauge im geschlossenen Rohre auf 140 bis 150° beweisen, wodurch das Salz sich in *Glycerin*, *Resorcin* und schwefligsaures Kalium spaltete.

Nach einer Mittheilung von W. Kues und C. Paal[1]) bildet sich beim Erhitzen von *β-Benzoylpropionsäure* oder *β-Benzoylisobernsteinsäure* mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid das nach Paal[2]) zuerst entstehende *Phenyloxythiophen* (*Phenylthiënol*), $S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=C(OH)-]$, nur in äufserst

---

[1]) Ber. 1886, 3141. — [2]) Dieser JB. S. 1189.

geringer Menge, da dasselbe durch den bei der Umsetzung entstehenden Schwefelwasserstoff gröfstentheils zu *α-Phenylthiophen* reducirt wird:

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-COOH + 2H_2S$$
β-Benzoylpropionsäure
$$= 3H_2O + S + S=[-C(C_6H_5)=CH-CH=CH-].$$
α-Phenylthiophen

Zur Darstellung des α-Phenylthiophens wird eine Mischung von 3 Thln. β-Benzoylpropionsäure oder β-Benzoylisobernsteinsäure mit 2 Thln. Phosphorpentasulfid erhitzt. Das α-Phenylthiophen destillirt als gelbes, gröfstentheils krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wird im Wasserdampfstrome destillirt, von etwas beigemengtem *Phenylthiënol* durch Behandlung mit warmer Natronlauge befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenylthiophen ist mit Wasserdämpfen flüchtig, es riecht wie Diphenyl, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliefslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol. Die Indopheninreaction [1]) zeigt der Körper schon in der Kälte mit zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 40 bis 41°. Das durch Ausziehen mit Natronlauge aus dem unreinen Phenylthiophen erhaltene *Phenylthiënol* (siehe vorige Seite) fällt auf Zusatz von Mineralsäuren zu der alkalischen Lösung in kleinen Blättchen aus, deren Menge zu näherer Untersuchung nicht ausreichte. — Trägt man Phenylthiophen vorsichtig in überschüssiges, gut gekühltes Brom ein, so löst es sich in demselben unter Bromwasserstoff-Entwickelung auf. Nach dem Verdunsten des freien Broms hinterbleibt eine weifse krystallinische Masse, welche aus heifsem Eisessig in weifsen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° krystallisirt. Diese Verbindung ist als *p-Monobromphenyltribromthiophen*, $S=[-C(C_6H_4Br)=CBr-CBr=CBr-]$, aufzufassen, da sie durch längeres Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu *p-Monobrombenzoësäure* oxydirt wird. — Durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf die Lösung des Phenylthiophens

---

[1]) JB. f. 1879, 479; f. 1883, 1769.

in Schwefelkohlenstoff entsteht nicht das Phenyltribromthiophen, sondern ein *Phenyldibromthiophen*, $C_{10}H_6Br_2S$, welches sich aus seiner Lösung in Eisessig beim langsamen Verdunsten in weifsen Kügelchen vom Schmelzpunkte 55 bis 56° ausscheidet. Der Körper wurde nicht in vollständig reinem Zustande erhalten.

E. Hjelt und M. Gadd[1]) fanden, dafs sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf *Pseudocumol* bei 140° *Pseudocumylenbromid*, $C_9H_{10}Br_2$ [2]), bildet, welches aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkte 97,5° krystallisirt. Mit Sodalösung gekocht, geht das Bromid in *Pseudocumenylalkohol*, $C_9H_{12}O_2$, über, welcher bei 77,5° schmilzt und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löst. Der Alkohol ist eine Metaverbindung, da er, mit Chromsäuregemisch oxydirt, *β-Xylidinsäure*, $C_6H_3{\equiv}[{=}(COOH)_{2[1,3]}, -CH_{3[4]}]$ [3]), giebt. Die Säure sublimirt in kleinen Nadeln und schmilzt bei 325 bis 330°.

Ueber eine Abhandlung von M. Fileti[4]): „*Cuminäther und die Darstellung von Cuminalkohol*" ist schon früher[5]) berichtet worden. Nachgetragen möge noch werden, dafs sich der *Cuminäther* (*Cumyläther*), $[C_6H_4(C_3H_7)CH_2-]_2O$, auch darstellen läfst, wenn Cuminalkohol mit etwas verdünnter Schwefelsäure 10 bis 15 Minuten lang auf 200° erhitzt wird. Dann steigert man die Temperatur und erhält so den entstandenen Aether als eine bei 350° [6]) unter theilweiser Zersetzung in Cuminaldehyd und Cymol siedende Flüssigkeit.

Ueber den Inhalt der Abhandlung von E. Louise[7]): „*Phenylmesitylencarbinol und seine wichtigsten Aether*" ist ebenfalls bereits[8]) berichtet worden.

G. Bouchardat und J. Lafont[9]) haben aus den von Ihnen[10]) gewonnenen *Essigsäureäthern des Terpentinöls*, welchen

---

[1]) Ber. 1886, 867. — [2]) Dieses Bromid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Schramm (dieser JB. S. 644) dargestellten Pseudocumylendibromid. — [3]) JB. f. 1872, 599 (Hakonsson); f. 1881, 806 (O. Jacobsen). — [4]) Chem. Centr. 1886, 53 (Ausz.). — [5]) JB. f. 1884, 954 f. — [6]) Nach dem Referate im JB. f. 1884, 955 siedet der Cuminäther gegen 240°. — [7]) Bull. soc. chim. [2] 45, 231. — [8]) JB. f. 1885, 704 f. — [9]) Compt. rend. 102, 433; Bull. soc. chim. [2] 45, 295. — [10]) Dieser JB. S. 611.

die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16} . C_2H_4O_2$, aber verschiedene Eigenschaften zukommen, monoatomige Alkohole, nämlich ein actives *Terpinol*[1]) und zwei active *Camphenole* dargestellt. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn man die betreffenden Acetate mit dem gleichen Gewichte Kali und der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol im geschlossenen Gefäfse 10 Stunden hindurch auf 100° erhitzt, dann Wasser hinzufügt, die obere Schicht, welche den neugebildeten Alkohol enthält, abhebt und zur Reinigung im Vacuum destillirt. Aus dem *Terpilenacetat* (im Vacuum von 110 bis 116° siedend) entsteht derart optisch actives *Terpinol*, $C_{10}H_{16} . H_2O$, welches im Vacuum zwischen 99° und 105° destillirt und linksdrehend ist; $[\alpha]_D = - 64{,}3^0$. Es ist eine farblose, zähe Flüssigkeit von pfefferartigem Geruche und der Dichte 0,961. Unter gewöhnlichem Luftdrucke siedet es zwischen 218 und 223° ohne Zersetzung. Mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich in der Kälte zu einem *Dichlorhydrate*, $C_{10}H_{16} . 2\,HCl$. — Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das im Vacuum von 95 bis 105° übergehende, schwach rechtsdrehende ($[\alpha]_D = + 1{,}6^0$) *Acetat*, $C_{10}H_{16} . C_2H_4O_2$, bildet sich eine im Vacuum von 99 bis 102° destillirende Flüssigkeit, welche wie das Terpinol zusammengesetzt ist. Dieselbe ist ebenfalls linksdrehend (Ablenkungswinkel — 17° 24′ in 10 cm dicker Schicht). Nach einiger Zeit scheiden sich aus dieser Flüssigkeit Krystalle von linksdrehendem *Camphenol* (*Borneol*) aus, welche, durch Sublimation gereinigt, bei 193° schmelzen; $[\alpha]_D = - 26{,}6^0$. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffgas behandelt, um etwas vorhandenes Terpilen und Terpinol in Dichlorhydrate überzuführen, und dann abermals im Vacuum destillirt. Der zwischen 95 und 105° übergehende Antheil liefert abermals ein krystallisirtes *Camphenol*, welches aber rechtsdrehend ist; $[\alpha]_D = + 13{,}9^0$. — Aus einem dritten, im Vacuum zwischen 105 und 110° destillirenden Terpentinöl-Acetate erhält man auf die angegebene Art ein Gemenge von Terpinol und *Camphenol*, aus welchem sich ein stark linksdrehendes ($[\alpha]_D = - 43{,}6^0$) Camphenol isoliren läfst. Diese

---

[1]) Vgl. JB. f. 1885, 1219 f. (Tanret).

verschiedenen optisch activen Camphenole haben die Zusammensetzung und die Eigenschaften des natürlichen *Borneols*, $C_{10}H_{18}O$. Behandelt man dieselben mit dem 12fachen Volumen gesättigter Salzsäure, so erhält man *Camphenmonochlorhydrat*, $C_{10}H_{16}.HCl$. Salpetersäure, welche wenig Wasser enthält, verwandelt die Camphenole bei 100° in einen stets linksdrehenden *Campher*, dessen Linksdrehungsvermögen gröfser ist, wie das Rechtsdrehungsvermögen des Laurineencamphers.

Phenole.

E. Bamberger[1]) fand, dafs die *Anisole* unter hohem Druck und bei hoher Temperatur im Sinne der Gleichung $C_xH_y-O(C_nH_{2n+1}) = C_xH_y-OH + C_nH_{2n}$ in das entsprechende Phenol und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe zersetzt werden. So entsteht aus *β-Naphtol-Aethyläther* β-Naphtol und Aethylen, aus *Thymol-Aethyläther* Thymol und Aethylen, aus *Phenetol* (*Phenol-Aethyläther*) Phenol und Aethylen, aus *Phenol-Isobutyläther* Phenol und Butylen (Isobutylen?), aus *Anisol* (*Phenol-Methyläther*) Phenol und Aethylen.

A. Hand[2]) bestritt die Existenz des von Fittica[3]) dargestellten *vierten Monobromphenols*. Er stellte diesen Körper zunächst nach Fittica's Vorschrift[4]) durch Einwirkung von Brom auf die Lösung von Phenol in absolutem Alkohol dar und erhielt auch in der That ein *Monobromphenol* vom Siedepunkte 235 bis 238° und dem spec. Gewichte 1,840 bei 15°, welches bei —18° nicht erstarrte. Ferner wurde nach Hübner und Brenken[5]) *p-Monobromphenol* durch Destillation von Monobromsalicylsäure[5]) mit frisch ausgeglühtem Kalk dargestellt und

---

[1]) Ber. 1886, 1818. — [2]) Ann. Chem. 234, 129 bis 144. — [3]) JB. f. 1883, 898 f. — [4]) Daselbst; vgl. jedoch hierzu die Entgegnung von Fittica, diesen JB. S. 630. — [5]) JB. f. 1873, 409.

sodann dieselbe Verbindung auch durch Zusammenbringen eisessigsaurer Lösungen von Brom und Phenol ebenfalls nach Hübner und Brenken[1]) gewonnen. Nach den beiden letzten Methoden wurde das *p-Monobromphenol* stets in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 64° und dem Siedepunkte 236 bis 238° (resp. 238°) erhalten, wie bereits von Hübner und Brenken[2]) angegeben. Da nach den Beobachtungen Hand's schon eine kleine Menge Wasser hinreicht, um den Schmelzpunkt des p-Monobromphenols zu erniedrigen, ja sogar die Fähigkeit der Verbindung, zu krystallisiren, hierdurch gänzlich aufgehoben werden kann, so stellte Derselbe das Fittica'sche Monobromphenol nochmals dar, befreite jedoch das Rohproduct vor der Destillation vollständig vom Wasser. Das nunmehr beim Rectificiren erhaltene Product zeigte alle Eigenschaften des p-Monobromphenols. Auch der eingangs nach Fittica's Methode dargestellte, nicht krystallisirende Körper erstarrte, als eine Spur des zuletzt erhaltenen p-Monobromphenols demselben zugesetzt wurde, vollständig zu Krystallen vom Schmelzpunkt 64°, welche sich ebenfalls als p-Monobromphenol erwiesen. Aus vorstehenden Versuchen schliefst Hand, dafs das von Fittica erhaltene *vierte Monobromphenol* ein etwas Wasser enthaltendes *p-Monobromphenol* gewesen sei[3]). Das nach den drei vorstehenden Methoden dargestellte *p-Monobromphenol* wurde von Lüdecke krystallographisch[4]) untersucht. Das Resultat war folgendes: Krystallsystem: tetragonal; Axenverhältnifs: $a : c = 1 : 0{,}4644$. — Gemessene Winkel: $p : p = (111 : 1\bar{1}1) = 45^{0}\,41'$ bis $44^{0}\,56'$; $s : p = \pi\,(1\bar{0}\,.\,\bar{3}\,.\,3) : (\bar{1}\bar{1}1) = 28^{0}\,6{,}3'$ bis $28^{0}\,40'$; $s : p = \pi(\bar{3}\,.\,10\,.\,3) : (111) = 47^{0}\,29'$; $s : s = \pi\,(3\,.\,10\,.\,3) : \pi\,(3\,.\,10\,.\,\bar{3}) = 69^{0}\,33'$. — Die Krystalle der drei Varietäten stimmen vollkommen überein, zeigen optische Anomalien und sind optisch zweiaxig.

R. Möhlau[5]) stellte den *Nitrosophenolunterchlorigsäureäther*, $C_6H_4NO_2Cl$, dar, indem Er 1 g Nitrosophenol unter Erwärmen

[1]) JB. f. 1873, 410 f. — [2]) Daselbst; der Siedepunkt des p-Monobromphenols ist dort zu 235 bis 236° angegeben. — [3]) Vgl. Fittica: diesen JB. S. 630. — [4]) Vgl. JB. f. 1883, 900 (Grünling). — [5]) Ber. 1886, 280.

in 500 ccm Wasser löste, abkühlte, 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,185 und dann Chlorkalklösung zusetzte, bis die Flüssigkeit nach unterchloriger Säure roch. Der Aether fällt in feinen, gelben Nadeln aus, welche leicht unterchlorige Säure abgeben und sich daher durch Krystallisation nicht reinigen lassen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, aus den Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol läfst sie sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. Thioschwefligsaures Natrium, einer mit Jodkalium versetzten salzsauren Lösung des Aethers zugefügt [1]), bewirkt die quantitative Umwandlung desselben in *Monoamidophenol*. Der *Nitrosophenolunterchlorigsäureäther* wird durch Alkalien in Nitrosophenol und unterchlorige Säure, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser in *Chinon*, Hydroxylamin und unterchlorige Säure gespalten. Die Constitution des Aethers ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, jedoch glaubt Möhlau in der Existenzfähigkeit desselben eine Thatsache gefunden zu haben, welche zu Gunsten der Auffassung des Nitrosophenols als eines Benzochinonoxims [2]) spricht.

A. Kollrepp [3]) veröffentlichte eine sehr ausführliche Abhandlung über Derivate der *gechlorten p-Nitrophenole*. — Am besten läfst sich *p-Mononitrophenol* (Schmelzpunkt 114°) [4]) durch Einwirkung der berechneten, im Entstehungszustande befindlichen Menge Chlor in *Monochlornitrophenol (o-Chlor-p-nitrophenol)* überführen. Das p-Nitrophenol mufs frisch aus Salzsäure umkrystallisirt sein; das Chlor wird durch Zersetzung der genau abgewogenen Menge von chlorsaurem Kali mit Salzsäure gewonnen. Man verfährt zweckmäfsig folgendermafsen: Getrocknetes p-Nitrophenol (25 g) wird in einem dickwandigen Filtrirkolben in concentrirter Salzsäure (etwa 1000 ccm) unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten — wobei das p-Nitrophenol gröfstentheils auskrystallisirt — der Kolben luftdicht verschlossen, luftleer ge-

---

[1]) Dasselbe Verfahren wendete T. Sandmeyer (in der JB. f. 1885, 1159 besprochenen Abhandlung) zur Bestimmung des Chlorgehaltes im Unterchlorigsäure-Aethyläther an. — [2]) Vgl. Goldschmidt: JB. f. 1884, 967 f. (Synthese des Nitrosophenols aus Chinon und salzsaurem Hydroxylamin). — [3]) Ann. Chem. **234**, 1. — [4]) JB. f. 1874, 466.

pumpt und durch einen Tropftrichter eine Lösung von chlorsaurem Kalium (7,344 g) in Wasser (150 ccm) einfliefsen lassen. Das so entwickelte Chlor wird vollständig absorbirt, die Krystalle des Nitrophenols verschwinden und schliefslich erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem dicken Krystallbrei, welcher aus weifsen Nädelchen von Chlornitrophenol besteht. Gegen Ende der Operation mufs stark geschüttelt werden. Aus der von den Krystallen getrennten Flüssigkeit kann durch Abdampfen eine weitere Menge der Verbindung erhalten werden. *Monochlornitrophenol*, $C_6H_3ClNO_2OH$, färbt Wasser schön gelb, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und krystallisirt in langen, weifsen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 110°. In Alkohol, Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas. *o-Monochlor-p-amidophenol*, $C_6H_3ClNH_2OH$, entsteht in Form seines salzsauren Salzes durch Reduction des Chlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure und Zersetzung des gebildeten Zinndoppelsalzes durch Schwefelwasserstoff. In das Filtrat von Schwefelzinn mufs während des Eindampfens Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieses Einleiten bis zum völligen Erkalten der Lösung fortgesetzt werden, da sonst das salzsaure Chloramidophenol gröfstentheils verharzt. Dasselbe krystallisirt, auf diese Weise dargestellt, in glänzenden, weifsen Schüppchen, aus heifser, concentrirter Salzsäure fällt es beim Erkalten in rhombischen Blättchen aus. Das freie *o-Monochlor-p-amidophenol* läfst sich aus der wässerigen Lösung des Salzes durch kohlensaures Natrium ausfällen. Die wässerige und die alkoholische Lösung der Base zersetzen sich schnell unter Abscheidung brauner Flocken. Aus kaltem Alkohol und Aether, sowie aus heifsem Wasser krystallisirt Chloramidophenol in Nadeln vom Schmelzpunkt 153°. Um Zersetzung zu vermeiden, mufs sowohl beim Umkrystallisiren der Base wie ihrer Salze Schwefelwasserstoff eingeleitet werden. Das *schwefelsaure Salz*, $(C_6H_3ClOHNH_2)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$, krystallisirt in weifsen, glänzenden Schüppchen, das *oxalsaure Salz*, $(C_6H_3ClOHNH_2)_2 . C_2O_4H_2 . 3,5H_2O$, in weifsen Nadeln, das *saure weinsaure Salz*, $(C_6H_3ClOHNH_2) . C_4H_6O_6$, in kleinen, monoklinen Krystallen. — Das *Dichlor-p-nitrophenol*,

$C_6H_2Cl_2NO_2OH$, welches bereits von Seifart[1]) und Armstrong[2]) dargestellt wurde, läfst sich wie das Monochlor-p-nitrophenol aus p-Nitrophenol gewinnen, nur mufs die doppelte Menge chlorsaures Kalium (14,688 g auf 200 ccm Wasser) angewendet werden. Die abgeschiedenen Krystalle lösen sich nur wenig in kochendem Wasser, sie sind in Aether und Chloroform, sowie in heifsem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich und werden am besten aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten der Lösung in rhombischen Säulen anschiefsen. Der Körper schmilzt bei 125° und zerfällt bei höherer Temperatur in *Dichlorchinon*, Stickoxyd und Stickstoff. — *Dichlornitrophenolkalium*, $C_6H_2Cl_2NO_2OK.H_2O$, krystallisirt in dunkelrothen Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. — *Dichlornitrophenolcadmium*, $[(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cd]_2.7H_2O$, bildet schöne, gelbe Nadeln und ist in heifsem Wasser leicht löslich. — *Dichlornitrophenolkupfer*, $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Cu.5H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, gelbgrünlichen Nadeln. — Das *salzsaure Salz* des *Dichlor-p-amidophenols*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2.HCl$, entsteht durch Reduction des Dichlornitrophenols mittelst Zinn und Salzsäure, wobei die bei der Darstellung des salzsauren Monochloramidophenols angegebenen Vorsichtsmafsregeln ebenfalls beobachtet werden müssen, und krystallisirt in langen, weifsen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft sehr beständig sind und sich in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich reichlich auflösen. Das aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von kohlensaurem Natrium ausfallende freie *Dichloramidophenol*[3]) krystallisirt aus kochendem Wasser oder am besten aus Benzol in langen, weifsen Nadeln[4]). In Aether und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich; sie schmilzt bei 167°. *Bromwasserstoffsaures Dichloramidophenol*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2.HBr$, schiefst beim Erkalten seiner Lösung in kochendem Wasser in wohl ausgebildeten, hexagonalen Tafeln an. Durch Silbernitrat wird es

---

[1]) JB. f. 1869, 434 (Orthonitrodichlorphenol). — [2]) JB. f. 1871, 472. — [3]) JB. f. 1869, 435 (Orthoamidodichlorphenol). — [4]) Seifart (daselbst) erhielt die Base in Blättchen.

zu *Dichlorchinon* oxydirt. Das *oxalsaure Salz*, $(C_6H_2Cl_2OHNH_2)_2.C_2O_4H_2$, ist in heifsem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, weifsen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *salpetersaure Salz*, $C_6H_2Cl_2OHNH_2.HNO_3$, bildet violette, rhombische Tafeln und schmilzt bei 110° unter Zersetzung. — Die Darstellung eines *Trichlornitrophenols* durch Einwirkung der für den Ersatz dreier Wasserstoffatome berechneten Chlormenge auf p-Nitrophenol gelang nicht, es entstand vielmehr ein Gemenge von *Chloranil* mit *Dichlor-p-nitrophenol*. — *Monochlorchinon*, $C_6H_3ClO_2$ vom Schmelzpunkt 57° [1]), läfst sich leicht durch Oxydation einer mit etwas Schwefelsäure angesäuerten eiskalten, wässerigen Lösung von schwefelsaurem *Monochloramidophenol* mit einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kalium erhalten. Auf dieselbe Weise entsteht aus schwefelsaurem Dichloramidophenol ein *Dichlorchinon*, $C_6H_2Cl_2O_2$ (Schmelzpunkt 120°), welches mit dem bereits von Weselsky [2]) und Faust [3]) auf anderen Wegen erhaltenen Dichlorchinon identisch ist. — *Monochlorchinonchlorimid*, $C_6H_3ClNClO$, [4]) entsteht aus dem salzsauren Chloramidophenol durch Behandlung desselben mit Chlorkalklösung: $C_6H_3ClNH_2OH.HCl + Cl_4 = C_6H_3ClNClO + 4HCl$. Dabei mufs eine verdünnte Lösung von Chloramidophenolchlorhydrat (6 g Salz, 500 ccm Waser und etwas Salzsäure) angewandt, die Lösung während der Dauer des Versuchs auf 0° gehalten und die Chlorkalklösung aus einer Bürette zugetröpfelt werden. Die Einwirkung ist beendet, sobald die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Es tritt dann ein Geruch nach Chinonimid auf und das *Chlorchinonchlorimid* krystallisirt in schönen, gelben, flockigen Nadeln aus. Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wobei er sich jedoch gröfstentheils zersetzt und im Kolben eine kohlige Masse hinterläfst. Aus heifsem

---

[1]) JB. f. 1880, 729; f. 1881, 631. — [2]) JB. f. 1870, 629. — [3]) JB. f. 1867, 614. — [4]) Vgl. die Arbeiten über *Chinonchlorimide:* JB. f. 1873, 726 (Schmitt und Bennewitz: Orthodichlorazophenol); JB. f. 1878, 501 (Hirsch); JB. f. 1879, 515 (Schmitt und Römcke); JB. f. 1881, 545 (Schmitt und Andresen).

Alkohol krystallisirt das Chlorchinonchlorimid in zolllangen, zu Gruppen vereinigten, stark glänzenden Nadeln. Auch in Eisessig, sowie in Alkohol und Aether ist es löslich. Bei 87° schmilzt es zu einem dunkelbraunen Oel, welches sich bei 110° unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Zur Darstellung des Chlorchinonchlorimids ist es jedoch keineswegs nöthig, vom reinen salzsauren Chloramidophenol auszugehen. Man kann vielmehr die Chlorkalklösung direct auf die salzsaure Lösung des durch Reduction von Monochlor-p-nitrophenol mittelst Zinn und Salzsäure entstehenden *Zinndoppelsalzes* einwirken lassen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs blutroth, schliefslich rein gelb und es scheidet sich dann bei heftigem Umrühren das *Chlorchinonchlorimid* in kleinen, citronengelben Krystallen aus. — Auf ganz dieselbe Weise, wie das Chlorchinonchlorimid aus dem salzsauren Chloramidophenol, wird auch das *Dichlorchinonchlorimid*, $C_6H_2Cl_3NO$, aus dem salzsauren *Dichloramidophenol*, resp. dessen Zinndoppelsalze gewonnen. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blätterigen, gelben Krystallen, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Monochlorchinonchlorimid verhalten, bei 67 bis 68° schmelzen und sich unter Bildung kohliger Massen bei 170° zersetzen. — Wie das Chinonchlorimid durch schweflige Säure in p-Amidophenolsulfosäure [1]), so wird *Chlorchinonchlorimid* durch dieses Reagens in *Monochloramidophenolsulfosäure* übergeführt. Diese Säure bildet sich, jedoch nur langsam, wenn man Chlorchinonchlorimid mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und schweflige Säure einleitet. Vortheilhafter läfst man jedoch saures schwefligsaures Natrium auf eine Mischung von Chlorchinonchlorimid und Wasser in einem dickwandigen, fest verschlossenen Kolben in der Kälte einwirken, filtrirt die entstandene Chloramidophenolsulfosäure ab und wäscht dieselbe mit kaltem Wasser aus. Aus heifsem Wasser krystallisirt die Säure in weifsen, verfilzten Nadeln, in kochendem, verdünntem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, nicht dagegen in Aether, Benzol und Chloroform. Die zuerst erhaltenen Nadeln von Chloramidophenolsulfosäure verwandeln sich bei längerem

---

[1]) JB. f. 1873, 667 f.; f. 1880, 733.

Stehen unter Wasser in kleine, harte, rhombische Krystalle, Combinationen von Prisma mit Pyramide, welche, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wieder in Nadeln übergehen. Den rhombischen Krystallen kommt die Formel $[C_6H_2(Cl, OH, NH_2, SO_3H)]_2 . 5H_2O$, den Nadeln die Formel $C_6H_2(Cl, OH, NH_2, SO_3H)$ zu; das Krystallwasser der rhombischen Krystalle entweicht bei 120°. — Chloramidophenolsulfosäure zersetzt sich erst oberhalb 250°, sie reducirt Silberlösung und Fehling'sche Lösung; aus ihrer Lösung in ammoniakalischem Wasser wird sie durch Säuren wieder ausgefällt. Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle lassen sich aus der Chloramidophenolsulfosäure nicht gewinnen, da diese Verbindungen aufserordentlich unbeständig sind, wohl aber Salze der Schwermetalle, wenn man mit sauren Lösungen arbeitet und demgemäfs die essigsauren Salze der betreffenden Metalle mit einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure vermischt. Es wurde auf diese Weise dargestellt das *Monochloramidophenolsulfos. Kupfer*, $(C_6H_2ClNH_2OHSO_3)_2Cu$, mikroskopisch kleine, gelbbraun gefärbte Nadeln, welche sich nicht in kaltem, aber etwas in heifsem Wasser lösen; ferner das *Zinksalz*, $(C_6H_2ClNH_2OHSO_3)_2Zn$, durchsichtige, weifse Prismen des rhombischen Systems, welche in heifsem Wasser etwas leichter löslich sind, wie das Kupfersalz; sowie das *Nickelsalz*, $(C_6H_2ClNH_2OHSO_3)_2Ni$, ein grünliches, krystallinisches Pulver, welches in heifsem Wasser sehr schwer löslich ist. Bei der Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Natrium auf *Dichlorchinonchlorimid* unter den vorstehend beschriebenen Verhältnissen entsteht auffallender Weise nicht die *Dichloramidophenolsulfosäure*, sondern dieselbe *Monochloramidophenolsulfosäure*, wie aus Monochlorchinonchlorimid und Natriumdisulfit. Aufserdem bildet sich noch ein anderer Körper in geringer Menge, welcher aus heifsem Wasser in citronengelben, wolligen Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich ein *Dichlorhydrazophenol* ist. — *Monochlordiazophenolsulfosäure*, $C_6H_3ClN_2SO_4 . 3H_2O$ [1]), entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf

---

[1]) Vgl. auch Bennewitz: JB. f. 1873, 668 (Orthodiazophenolsulfosäure).

Chloramidophenolsulfosäure, welche zuvor in heifsem Alkohol gelöst und durch Abkühlen der Lösung gröfstentheils wieder abgeschieden worden ist. Man setzt das Einleiten der salpetrigen Säure fort, bis der Alkohol vollständig gesättigt ist und fällt die Diazoverbindung durch Aether aus. Da indessen so nur kleine Mengen dieses Körpers entstehen, so ist folgendes Verfahren vorzuziehen: Chloramidophenolsulfosäure wird in eiskaltem Wasser vertheilt, salpetrige Säure eingeleitet und die freie Diazoverbindung aus der gelbrothen Lösung durch concentrirte Salzsäure oder besser durch Chlorwasserstoffgas in schönen, irisirenden, glänzenden Krystallen ausgefällt. Löst man diese Krystalle in möglichst wenig Wasser und setzt rauchende Salzsäure hinzu, so scheiden sich ziemlich grofse, rhombische Säulen der Verbindung aus. Die *Monochlordiazophenolsulfosäure* löst sich sehr leicht mit hochgelber Farbe in Wasser, sehr schwer mit dunkelrother Farbe in Eisessig, gar nicht in Alkohol und Aether. Sie ist sehr beständig; ihr Krystallisationswasser entweicht theilweise schon beim Stehen der Säure über Schwefelsäure, vollständig bei 100°. Bei 170° zersetzt sich der Diazokörper unter schwacher Verpuffung; lange mit absolutem Alkohol gekocht, löst er sich unter Stickstoffentwickelung zu Chlorphenolsulfosäure. Alkalisalze der Chlordiazophenolsulfosäure konnten nicht gewonnen werden, wohl aber Salze der Schwermetalle und der Erdalkalimetalle, welche sich aus der wässerigen Lösung der Diazosäure leicht abscheiden lassen. *Monochlordiazophenolsulfos. Silber*, $C_6H_2ClN_2SO_4Ag . 2H_2O$, krystallisirt in gelben, hexagonalen Tafeln, ist in kaltem Wasser wenig löslich und gegen Licht beständig; *Monochlordiazophenolsulfos. Baryum*, $[(C_6H_2ClN_2SO_4)_2Ba]_2 . 15H_2O$, bildet glänzende, gelbe Nadeln und ist ebenfalls in kaltem Wasser schwer löslich. Versetzt man eine wässerige Lösung von Chlordiazophenolsulfosäure mit Bromwasser, so entsteht ein gelbrother Niederschlag von *p-Diazochlorbromphenol*, $C_6H_2ClBrN_2O$, welches sich aus heifsem Aether, Benzol und Chloroform beim Erkalten in gelbrothen Nadeln, aus kochendem Alkohol, in welchem es sich reichlich löst, beim Erkalten in goldglänzenden, blätterigen Krystallen ausscheidet und bei 150° mit heftigem Knall explodirt.

Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig und läfst sich ohne Zersetzung aufbewahren; durch Kochen mit Säuren, ebenso bei Anwendung eines Brom-Ueberschusses bei ihrer Darstellung wird sie unter Stickstoff-Entwickelung zersetzt. *Chlorwasserstoffsaures p-Diazochlorbromphenol*, $C_6H_2ClBrOH{-}N{=}NCl$, durch Eintragen des Diazokörpers in warme Salzsäure dargestellt, krystallisirt in langen, weifsen Nadeln und mufs mit Aether ausgewaschen werden, da es sich an feuchter Luft unter Wasseraufnahme zersetzt. *Chlorwasserstoffsaures p-Diazochlorbromphenol-Platinchlorid*, $(C_6H_2ClBrOH{-}N{=}NCl)_2 . PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid aus der salzsauren Lösung des Diazochlorbromphenols in gelben Schüppchen nieder und ist durch Wasser leicht zersetzbar. — Da nach den Arbeiten von Faust und Müller [1]), Armstrong [2]) und Seifart [3]) den beiden Körpern, welche als Ausgangsmaterial dienten, nämlich dem Chlornitrophenol ($OH:Cl:NO_2$) die Constitution 1 : 2 : 4 und dem Dichlornitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : Cl$) die Stellung 1 : 2 : 4 : 6 zukommt, so ergiebt sich auch für das *Monochlorchinonchlorimid* (O : Cl : NCl) die Stellung 1:2:4, für das *Dichlorchinonchlorimid* (O:Cl:NCl:Cl) die Stellung 1 : 2 : 4 : 6 und für die *Monochloramidophenolsulfosäure* ($OH:Cl:NH_2:SO_3H$) die Structur 1 : 2 : 4 : 6, da sich diese Säure sowohl aus dem Dichlorchinonchlorimid, wie aus dem Monochlorchinonchlorimid erhalten läfst.

F. Lampert [4]) berichtete über die Darstellung von Derivaten des *Trichlor-p-amidophenols*, welches Er nach der Vorschrift von Schmitt und Andresen [5]) aus salzsaurem p-Amidophenol gewann. Beim Auflösen des salzsauren Trichlor-p-amidophenols in Wasser hinterblieb ein Rückstand, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, als ein Gemenge von *Tetrachlorhydrochinon* mit wenig *Trichlorhydrochinon* erkannt wurde, da er sich durch Oxydation mit Salpetersäure in *Tetrachlorchinon* (*Chloranil*) überführen liefs. Das Tetrachlorhydrochinon (resp. Trichlorhydrochinon) kann entweder direct durch die Einwirkung von Chlor

---

[1]) JB. f. 1872, 392 f. — [2]) JB. f. 1871, 472. — [3]) JB. f. 1869, 434. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 371. — [5]) JB. f. 1881, 545.

auf die salzsaure Lösung des p-Amidophenolchlorhydrats entstanden oder es kann das anfangs gebildete Trichlorhydrochinon durch das anhaltende Eindampfen mit concentrirter Salzsäure in Tetrachlorhydrochinon übergegangen sein. Das Trichlor-p-amidophenol von Schmitt und Andresen ist identisch mit dem Trichlor-p-amidophenol, welches Hirsch[1]) aus Chinonchlorimid dargestellt hat. Die oben erwähnte wässerige Lösung des Trichlor-p-amidophenolchlorhydrats wurde von einer rothen, flockigen Masse (Tetrachlorhydrochinon) abfiltrirt, mit der gleichen Menge Alkohol vermischt und salpetrige Säure eingeleitet, wodurch *Trichlordiazophenol*, $C_6HCl_3=[-N=N-O-]$, in goldgelben Nädelchen ausfällt. Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig, verharzt bei längerem Kochen mit Wasser nur theilweise, entzündet sich bei 137° und löst sich schwer in heifsem Alkohol und Benzol, gar nicht in Aether. Wird Trichlordiazophenol mehrere Stunden am Rückflufskühler mit wasserfreiem Alkohol gekocht, so entsteht unter starker Stickstoffentwickelung und Bildung von Acetaldehyd ein *Trichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3OH$. Nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt ist, wird das Product mit Wasserdampf behandelt, wobei das Trichlorphenol theils als weifse Nadeln, theils als ein in der Vorlage erstarrendes Oel übergeht. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man es rein in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln. Dieses Trichlorphenol ist löslich in Eisessig, Aether, Alkohol und Petroleumäther, besitzt einen stark anhaftenden phenolartigen Geruch, schmilzt bei 53 bis 54° und siedet bei 252 bis 253°. Sein *Natriumsalz* krystallisirt in weifsen, monoklinen Prismen, aus der Lösung des *Ammonsalzes* (gelblich gefärbte Nadeln) fällt salpetersaures Silber ein gelbes *Silbersalz*. Salzsäure scheidet das Trichlorphenol aus seiner alkalischen Lösung unverändert ab. — *Trichlorphenetol*, $C_6H_2Cl_3OC_2H_5$, entsteht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des Trichlorphenols mit Aethyljodid als eine klare, ölige Flüssigkeit, welche constant bei 245 bis 246° siedet. — *Acetyltrichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3OC_2H_3O$, läfst

[1]) JB. f. 1878, 502; f. 1880, 732 (siehe auch die Anmerkung daselbst).

sich durch zweistündiges Erhitzen von Trichlorphenol mit Acetylchlorid gewinnen. Das überschüssige Acetylchlorid wird durch Wasser zersetzt, dann wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und rectificirt. Die Acetylverbindung ist ein farbloses Oel, welches bei 258 bis 259° siedet. Das obige *Trichlorphenol* (Schmelzpunkt 53 bis 54°) aus Trichlordiazophenol wurde mit dem bereits von Chandelon[1]) aus Phenol und alkalischer Hypochloritlösung, von Laurent[2]) sowie von Faust[3]) aus Phenol und Chlor dargestellten *Trichlorphenol* der Constitution $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,4,6]})$ verglichen und zu diesem Zwecke letzteres nach der Vorschrift von Faust dargestellt. Dieses, durch Chlorirung von Phenol erhaltene *Trichlorphenol* schmilzt bei 68° und siedet bei 243,5 bis 244,5°, sein *Trichlorphenetol* krystallisirt in weifsen Prismen, welche bei 43 bis 44° schmelzen. Auch gegen salpetrige Säure (resp. Salpetersäure) verhalten sich beide Trichlorphenole verschieden. Während das Trichlorphenol aus Phenol in alkoholischer Lösung zu *Dichlorchinon* oxydirt wird[4]), liefert das Trichlorphenol aus Trichlordiazophenol sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung desselben[5]), wie auch beim gelinden Erwärmen mit starker Salpetersäure ein *Trichlornitrophenol*, $C_6HCl_3OHNO_2$, welches aus Alkohol in weifsen, stark gelb färbenden Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist in Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, ihr Staub greift die Schleimhäute stark an, sie schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Trichlorphenol vom Schmelzpunkte 53 bis 54° geht beim Behandeln mit starker rauchender Salpetersäure in *Trichlorchinon* über. Als Zwischenproduct entsteht das erwähnte Trichlor-p-nitrophenol, welchem eine der Formeln $C_6H(OH_{[1]}, Cl_{3[2,3,6]}, NO_{2[4]})$ oder $C_6H(OH_{[1]}, Cl_{3[2,3,5]}, NO_{2[4]})$ zukommen mufs. *Trichlornitrophenetol*, $C_6HCl_3NO_2OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf *Trichlor-p-nitrophenolnatrium*; es krystallisirt in langen,

---

[1]) JB. f. 1882, 671 f.; f. 1883, 897 f. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 43, 209. — [3]) JB. f. 1867, 613. — [4]) Vgl. JB. f. 1867, 614. — [5]) Nach dem Verfahren von Weselsky, JB. f. 1870, 629.

weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 68 bis 69°. — Das durch directe Chlorirung von Phenol gewonnene *Trichlorphenol* wurde mit Phosphorpentachlorid etwa 36 Stunden lang im Rohr auf 210 bis 220° erhitzt und das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei ein gelbliches Oel ausfiel. Demselben liefs sich durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium das unzersetzte Trichlorphenol entziehen, sowie der krystallinisch erstarrende Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisiren. Es entsteht derart unsymmetrisches *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_{4[1;2,4,6]}$, schöne weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 50 bis 51° und dem Siedepunkte 238 bis 240°, welche mit Wasserdampf flüchtig sind. Somit ist für das Trichlorphenol vom Schmelzpunkte 68° [1]) die Constitution $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,4,6]})$ nochmals bewiesen. — Das mit diesem Körper isomere Trichlorphenol (Schmelzpunkt 53 bis 54°) aus Trichlordiazophenol liefert bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur *Trichlorphenylphosphorsäureäther*, bei höherer Temperatur (210 bis 220°) *Pentachlorbenzol* (Schmelzpunkt 85 bis 86°). — Welche der beiden Structurformeln $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,3,5]})$ oder $C_6H_2(OH_{[1]}, Cl_{3[2,3,6]})$ diesem Trichlorphenol zukommt, konnte einstweilen noch nicht entschieden werden. — *Trichlordiazophenolsulfosaures Natrium* entsteht beim Eintragen von Trichlordiazophenol in eine concentrirte wässerige Lösung von schwefligsaurem Natrium und scheidet sich beim Erkalten der tiefgelb gefärbten Flüssigkeit in gelben Nadeln aus. Salzsäure zersetzt das in möglichst wenig Wasser gelöste Natriumsalz unter Bildung der *Trichlordiazophenolsulfosäure*, $C_6HCl_3=[-N=NSO_3H, -OH]$, einer krystallinischen gelben Substanz. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wird durch Chlorbaryum ein krystallinisches, rothgelbes *Baryumsalz* gefällt. Sowohl dieses Salz wie die Säure zersetzen sich beim Erhitzen unter Explosion. — Beim Uebergiefsen mit Jodwasserstoffsäure geht das Trichlordiazophenol in *Trichlorjodphenol*, C_6HCl_3JOH, über. Das Reactionsproduct wurde mehrmals mit schwefliger Säure ausgekocht, mit Thierkohle entfärbt und sechsmal aus

---

[1]) JB. f. 1884, 965 f. (Daccomo).

sehr verdünntem Alkohol, welcher unter 0° abgekühlt war, umkrystallisirt. Die Verbindung erscheint in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 79 bis 80° und liefert, mit Aethyljodid in alkoholischer Lösung erhitzt, *Trichlorjodphenetol*, $C_6HCl_3JOC_2H_5$, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 60 bis 61°. — Leitet man über Trichlorjodphenetol Chlorgas, so entsteht nicht Tetrachlorphenol, sondern *Pentachlorphenol* (*Perchlorphenol* [1]) vom Schmelzpunkte 186 bis 187°.

Die Mittheilung von A. Smolka [2]) über einige neue *Pikrate* ist auch in einer anderen Zeitschrift [3]) veröffentlicht worden.

C. Willgerodt und M. Ferko [4]) erhielten *Mononitroanisole* und *Mononitrophenetole* nach der für die Gewinnung von Anisol und Phenetol von Kolbe [5]) angegebenen Methode, indem Sie die Alkalisalze der Mononitrophenole mit einem Ueberschufs von methyl- resp. äthylschwefelsaurem Alkali bei Gegenwart von Alkohol bis auf 200° erhitzten. Die entstandenen Aether wurden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Destillation mit Wasserdampf in sehr reinem Zustande erhalten. Der Schmelzpunkt des *p-Mononitroanisols* [6]) wurde bei 54° (bisherige Angabe 51°), derjenige des *p-Mononitrophenetols* [7]) bei 60° (bisherige Angabe 57 bis 58°) gefunden. Das *o-Mononitroanisol* und das *o-Mononitrophenetol* wurden ölförmig erhalten.

A. Claus und H. Schweitzer [8]) haben *Chlorderivate* von *Kresolen* und *Toluchinonen* dargestellt. Nach dem früher von Claus und Riemann [9]) angegebenen Verfahren wurde nunmehr *Dichlor-o-kresol* auch aus *reinem* o-Kresol gewonnen. Das reine Dichlor-o-kresol besitzt die bereits [10]) für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften; es schmilzt bei 54° und bildet mit Ammoniak kein krystallisirendes Salz. Bei der Oxydation durch Chromsäure in Eisessiglösung entsteht aus dem Dichlor-o-kresol ein Gemenge von *Dichlortoluchinon* und *Trichlortoluchinon*, während früher [10]) nur letzterer Körper gefunden wurde. Dieses Dichlor-

---

[1]) JB. f. 1872, 394 f.; f. 1885, 1233 f. — [2]) JB. f. 1885, 1240. — [3]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1323. — [4]) J. pr. Chem. [2] 33, 152. — [5]) JB. f. 1883, 892 f. — [6]) JB. f. 1878, 549. — [7]) JB. f. 1878, 502. — [8]) Ber. 1886, 927. — [9]) JB. f. 1883, 925. — [10]) JB. f. 1883, 926.

toluchinon ist mit einem der Dichlortoluchinone, welche aus o- oder m-Kresol durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten werden, nicht identisch, da das aus demselben dargestellte Dichlortoluhydrochinon mit Wasserdämpfen flüchtig, das aus dem Einwirkungsproduct von chlorsaurem Kalium und Salzsäure auf o-Kresol durch Reduction mit schwefliger Säure erhaltene Dichlortoluhydrochinon aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. — Wird Dichlor-o-kresol in wässeriger Lösung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, ein Ueberschufs von Schwefelsäure vermieden und nur so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist, so entsteht viel *Monochlortoluchinon*, $C_7H_5ClO_2$, gelbe Nadeln, welche bei 90° schmelzen, sich leichter in heifsem wie in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen, unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure behandelt, geht Monochlortoluchinon in *Monochlortoluhydrochinon*, $C_7H_7ClO_2$, über, welches aus Aether in farblosen, langen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 115° krystallisirt, sich unzersetzt sublimiren läfst und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. — Für das *Dichlor-o-kresol* ist die Formel $C_6H_2 \equiv [=Cl_{2[1,6]}, -CH_{3[3]}, -OH_{[4]}]$ ziemlich wahrscheinlich, die Richtigkeit derselben mufs jedoch durch weitere Versuche entschieden werden. — Beim Chloriren [1]) von m-Kresol entsteht immer nur *ein Dichlor-m-kresol*, farblose Nadeln, welche constant bei 46° schmelzen. Dasselbe wird von kaltem Wasser fast gar nicht, von heifsem etwas leichter aufgenommen, in den übrigen gebräuchlichen Mitteln löst es sich sehr leicht. Wird Dichlor-m-kresol mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so bilden sich geringe Mengen eines krystallisirten, sehr unbeständigen *Ammoniaksalzes* dieses Dichlorkörpers. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht aus dem Dichlor-m-kresol ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes Gemenge von viel *Dichlortoluchinon* mit wenig *Trichlortoluchinon*, welches, mit schwefliger Säure reducirt, in ein

---

[1]) Nach der JB. f. 1883, 925 angegebenen Methode.

Gemisch von *Dichlor-* und *Trichlortoluhydrochinon*, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 174°, übergeht. Oxydirt man aber Dichlor-m-kresol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in *wässeriger* Lösung, so bildet sich reines *Dichlortoluchinon*, $C_7H_4Cl_2O_2$, gelbe, glänzende Krystallblättchen, welche bei 103° unter theilweiser Sublimation schmelzen. Das daraus durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehende *Dichlortoluhydrochinon* krystallisirt in farblosen Krystallnadeln, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Dichlor-m-kresol verhalten, bei 171° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Nach E. Nölting[1]) läfst sich *Trinitro-m-kresol*[2]) leicht aus *m-Toluidin* durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindung mit Salpetersäure erhalten.

C. Vulpius[3]) hielt einen sehr interessanten Vortrag über die Synthese des *Thallins* (*Tetrahydro-p-chinanisol*[4]), welchem entnommen sei, dafs bis jetzt das *schwefelsaure*, *weinsaure* und *gerbsaure Thallin* therapeutische Verwendung in gröfserem Mafsstabe gefunden haben.

Anläfslich einer Untersuchung von Eijkmann[5]), welcher in dem ätherischen Oele der Blätter von *Illicium religiosum* aufser anderen Substanzen auch *Eugenol* und *Shikimol* gefunden hatte, welches letztere mit dem *Safrol*[6]) identisch ist, hat Th. Poleck[7]) Seine Untersuchung[8]) des Safrols wieder aufgenommen, da Eijkmann aus dem Shikimol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonylsäure erhielt, welche Säure Schiff[9]) bei der Oxydation des Safrols nicht auffand. Poleck fand, dafs bei der Oxydation von Safrol in der Kälte mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 40) neben Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure auch *Piperonylsäure*, allerdings nur in geringer Menge, entsteht. Durch wiederholte Behandlung mit Kaliumpermanganat konnte die Piperonylsäure nicht in Oxalsäure übergeführt werden. Die früher über die Constitution des Safrols ausgesprochene An-

---

1) Ber. 1886, 136. — 2) JB. f. 1881, 565; f. 1882, 685; f. 1885, 1269. — 3) Arch. pharm. [3] 24, 777. — 4) JB. f. 1885, 1248 f. — 5) JB. f. 1885, 1817 f. — 6) JB. f. 1869, 788. — 7) Ber. 1886, 1094. — 8) JB. f. 1884, 1469. — 9) JB. f. 1884, 1468.

sicht[1]) kann daher nicht aufrecht erhalten werden, sondern es erscheint die von Eijkmann für das Safrol aufgestellte Formel $C_6H_3 \equiv [-O-CH_2-O-, -C_3H_5]$ als die richtige, so dafs also das Safrol als der *Methylenäther eines dihydroxylirten Allylbenzols* aufzufassen ist. Mit dieser Formel stimmt auch eine von Muraoka bestimmte *Molekularrefraction* des *Shikimols* (*Safrols*) gut überein.

M. Fileti[2]) stellte das *o-Isopropylphenol*[3]) und mehrere Derivate desselben dar. Zur Gewinnung des o-Isopropylphenols verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: 10 g Cumidin werden in 120 ccm Wasser vertheilt, mit 35 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,30) versetzt und bis zur vollständigen Lösung des Sulfats erhitzt. Dann wird durch Schnee und etwas Salz gekühlt und unter beständigem Schütteln Salpetrigsäureanhydrid eingeleitet, wobei die Temperatur immer unter 10° bleiben mufs. Sobald nur noch wenig rothbraunes Sulfat vorhanden ist, hört man mit dem Zuleiten des Gases auf, schüttelt stark bis zur Verharzung des unangegriffenen Salzes und zersetzt die Diazoverbindung durch Wasser (200 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einigen Stunden zieht man das entstandene o-Isopropylphenol mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, verdunstet das Lösungsmittel und destillirt den Rückstand. In den bis 230° übergehenden Antheilen ist das o-Isopropylphenol enthalten. Nach mehrmaligem Rectificiren des Destillates geht fast Alles bei 210° über. Die Ausbeute beträgt, bei richtiger Ausführung des Verfahrens, 60 bis 65 Proc. der theoretischen Menge. Anstatt der salpetrigen Säure kann man auch salpetrigsaures Kalium anwenden, man arbeitet dann am besten in salzsaurer Lösung. Das frisch dargestellte o-Isopropylphenol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche durch Lichteinwirkung schnell erst gelb, dann roth gefärbt wird und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es siedet bei 212 bis 212,5° (corr.), hat ein specifisches Gewicht von 1,01243 bei 0°

---

1) JB. f. 1884, 1469. — 2) Gazz. chim. ital. 16, 113. — 3) JB. f. 1880, 664 (Fileti, Cumophenol); f. 1879, 519; f. 1880, 663 (Spica, o-Cumophenol, flüssiges Cumophenol).

(bezogen auf Wasser von 4°); sein Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 100° ist gleich 0,0009138. Das so gewonnene o-Isopropylphenol erstarrte auch beim Abkühlen auf —35° nicht, während ein Präparat früherer Darstellung [1]) in einer Kältemischung von Salz und Schnee in Krystallen vom Schmelzpunkte 8 bis 10° erhalten worden war und durch öfter wiederholte Abkühlung der zuerst erstarrenden Antheile der Schmelzpunkt der Krystalle auf 15 bis 16° erhöht werden konnte [2]). Der Grund dieses verschiedenen Befundes kann noch nicht angegeben werden. Das reine o-Isopropylphenol löst sich leicht und vollständig in Kalilauge und kann durch Aether der alkalischen Lösung theilweise entzogen werden. Mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit giebt es die Liebermann'sche Reaction [3]). Das *Acetylderivat*, $C_6H_4(C_3H_7, OC_2H_3O)$, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf o-Isopropylphenol und ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 228,7° (corr.) siedet und durch Wasser nicht zersetzt wird. Der *Methyläther*, $C_6H_4(C_3H_7, OCH_3)$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 198 bis 199° (corr.), kann durch Erhitzen des Phenols mit Kaliumhydrat, Methylalkohol und Methyljodid erhalten werden. Der auf analoge Weise gewonnene *Aethyläther*, $C_6H_4(C_3H_7, OC_2H_5)$, eine farblose, sehr bewegliche und lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 208,6 bis 209,6° (corr.). Spica [4]) gab als Siedepunkt des Aethyläthers 213° an; wahrscheinlich war Sein Präparat durch p-Isopropylphenol-Aethyläther verunreinigt. Fileti hält trotzdem sein *o-Isopropylphenol* für identisch mit dem o-Cumophenol (o-Isopropylphenol) von Spica [4]). — *Monobrom-o-isopropylphenol*, $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -Br_{[4]}]$, bildet sich durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf o-Isopropylphenol in eisessigsaurer Lösung. Das Brom wird ebenfalls in Essigsäure gelöst und tropfenweise der abgekühlten Lösung des Phenols zugesetzt. Das Rohproduct ist mit Wasserdampf zu

---

[1]) JB. f. 1880, 664. — [2]) Auch Spica (JB. f. 1879, 519) konnte sein o-Cumophenol (o-Isopropylphenol) durch Abkühlen nicht zum Erstarren bringen. — [3]) JB. f. 1874, 454. — [4]) JB. f. 1879, 519.

destilliren, wonach das mit dem Wasser übergehende Oel beim Trocknen in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das Monobrom-o-isopropylphenol bildet feine weiſse Nadeln vom Schmelzpunkte 47 bis 49°. Es ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln und siedet gegen 250° unter theilweiser Zersetzung. Der *Methyläther des Monobrom-o-isopropylphenols* ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist und bei 250,4 bis 251,4° (corr.) siedet. — *Dibrom-o-isopropylphenol*, $C_6H_2\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, =Br_{2[2,4]}]$, entsteht sowohl beim gelinden Erwärmen der essigsauren Lösung des Monobromderivates mit der theoretischen Menge Brom, als auch direct durch Einwirkung der theoretischen Menge Brom auf o-Isopropylphenol. Im zweiten Falle muſs während der Reaction gekühlt werden. Das Dibrom-o-isopropylphenol ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich am Lichte gelb färbt, bei — 30° nicht fest wird und sich bei der Destillation vollständig zersetzt. Beim Nitriren liefert es ein *Monobromnitroïsopropylphenol* vom Schmelzpunkte 87 bis 88°. Der *Methyläther* des *Dibrom-o-isopropylphenols* ist eine zähe, farblose Flüssigkeit, welche unzersetzt bei 278 bis 280° siedet. Zur Darstellung des *Nitroso-o-isopropylphenols*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{[4]}]$, vertheilt man 4 g o-Isopropylphenol in Wasser, setzt verdünnte Kalilauge bis zur vollständigen Lösung des Phenols zu, dann eine Lösung von Kaliumnitrit (4 g in 2500 ccm Wasser) und schlieſslich verdünnte Schwefelsäure (3 : 100) bis zur sauren Reaction. Das Nitrosoderivat fällt in weiſsen Flocken aus; es ist indessen wenig beständig und verharzt leicht. Mit alkalischer Ferricyankaliumlösung oxydirt, geht es in *p-Mononitro-o-isopropylphenol*, $C_6H_3\equiv[-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{2[4]}]$ (Schmelzpunkt 86°), über. Dasselbe Nitroderivat entsteht auch beim Nitriren von o-Isopropylphenol neben unreinem *o-Mononitro-o-isopropylphenol*. Die p-Verbindung ist fest und mit Wasserdampf nicht flüchtig; die o-Verbindung ist mit Wasserdampf flüchtig und wahrscheinlich flüssig. Das p-Mononitro-o-isopropylphenol krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, farblosen oder schmutzig weiſsen Nadeln, es ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln,

wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Auch von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es aufgenommen; beim Verdampfen der roth gefärbten Lösungen scheiden sich die entsprechenden Salze ab. — *p-Monobrom-o-nitro-o-isopropylphenol*, $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -NO_{2[2]}, -Br_{[4]}]$, bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf reines p-Brom-o-isopropylphenol in eisessigsaurer Lösung. Es krystallisirt in feinen, sehr langen, lebhaft gelb gefärbten Nadeln und schmilzt bei 33°. In den üblichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. — *o-Monobrom-p-nitro-o-isopropylphenol*, $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -Br_{[2]}, -NO_{2[4]}]$, durch Bromiren des obigen p-Nitro-o-isopropylphenols (Schmelzp. 86°) in eisessigsaurer Lösung dargestellt, bildet weifse, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 87 bis 88° schmelzen, mit Wasserdämpfen flüchtig und in kaltem Wasser fast unlöslich, in verdünntem Alkohol aber löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-o-isopropylphenol. — Erhitzt man o-Isopropylphenol acht Stunden lang mit Natrium in einem Strome von feuchter Kohlensäure auf 150° [1]), zieht mit Wasser aus, fällt mit Salzsäure, digerirt mit Ammoniumcarbonat, entfernt das unveränderte Phenol durch Ausschütteln mit Aether und fällt die wässerige Lösung nochmals mit Salzsäure, so erhält man ein Gemenge von o-Isopropylphenolmono- und -dicarbonsäure. Durch Behandeln mit Chloroform, in welchem die Monoverbindung löslich ist, lassen sich beide Säuren trennen. Die *o-Isopropylphenolmonocarbonsäure*, $C_6H_3 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -COOH_{[2]}]$, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 71 bis 72°, welche sich am Lichte violett färben. Sie ist unzersetzt destillirbar und mit Wasserdampf flüchtig. In Wasser ist sie wenig löslich, leicht dagegen in den anderen üblichen Lösungsmitteln, sowie in Chloroform. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisensalze sehr intensiv blauviolett gefärbt. Von den Salzen der Säure sind das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* amorph, das *Silbersalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in weifsen, mikro-

[1]) Vgl. JB. f. 1859, 309; f. 1860, 291.

skopischen Nadeln, welche sich am Lichte leicht zersetzen. — Die *o-Isopropylphenoldicarbonsäure*, $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[6]}, -OH_{[1]}, -COOH_{[2]}, -COOH]$, ist, wie erwähnt, in Chloroform unlöslich und scheidet sich aus verdünnter Essigsäure in schwach röthlich gefärbten Flocken aus. Sie schmilzt bei etwa 295°. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure kirschroth. — *o-Isopropylphenolglycolsäure*, $C_6H_4=[-C_3H_{7[2]}, -OCH_2COOH_{[1]}]$, wird durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf o-Isopropylphenol gewonnen; es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 130 bis 131°. Von den Salzen der Säure wurden das *Baryum-*, *Silber-*, *Blei-* und *Kupfersalz* dargestellt. — Der *neutrale Phosphorsäureäther des o-Isopropylphenols*, $PO(OC_6H_4C_3H_7)_3$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des *Monobromcumols*, welches man beim Zusammenbringen von o-Isopropylphenol (4 Mol.) mit Phosphorpentabromid (1 Mol.) erhält. Nachdem die Umsetzung durch Erhitzen zu Ende geführt ist, wird das Monobromcumol im Wasserdampfstrome abdestillirt, der Rückstand mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen, mit Aether ausgezogen und im Vacuum destillirt. Der neutrale Phosphorsäureäther ist eine zähe gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen nicht erstarrt und unter 280 mm Druck unzersetzt bei 375 bis 380° siedet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Das unreine, durch Destillation mit Wasserdampf erhaltene *o-Monobromcumol*, $C_6H_4=[-C_3H_{7[1]}, -Br_{[2]}]$, wird mit Potaschelösung gewaschen, rectificirt und so als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 205 bis 207° (corr.) gewonnen.

A. Peratoner [1]) untersuchte das Verhalten des *Mono-* und des *Dibrom-o-isopropylphenol-Methyläthers* [2]) bei der Oxydation. — Bei der Darstellung des *o-Isopropylphenols* [3]) entsteht, wahrscheinlich durch Einwirkung von Salzsäure auf die Diazoverbindung des Cumidins, als Nebenproduct *Monochlorcumol*, $C_9H_{11}Cl$, eine in Kaliumcarbonat unlösliche, farblose, sehr bewegliche und

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 420. — [2]) Siehe die vorstehende Abhandlung (Fileti). — [3]) Dieser JB. S. 1250.

lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 191°. — Je 5 g reiner *Monobromisopropylphenol-Methyläther*[1]) wurden zwei bis drei Tage lang mit 100 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,30 behandelt, dann wurde Wasser zugesetzt und die in geringer Menge abgeschiedene feste Substanz von der salpetersauren Lösung getrennt. Dieser Körper wurde in kohlensaurem Natrium gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann aus der alkalischen, wässerigen Lösung durch Salzsäure eine flockige Säure ausgefällt, welche erst aus Wasser, dann aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umzukrystallisiren war; sie ist als eine nicht ganz reine *Dibrommethylsalicylsäure*, $C_6H_2 \equiv [-COOH, -OCH_3, =Br_2]$, anzusehen. Die Säure krystallisirte in Flocken, welche aus farblosen Nädelchen bestanden, schmolz der Hauptmenge nach bei 183 bis 184° und lieferte, mit Methylalkohol und Salzsäure ätherificirt, einen *Methyläther* vom Schmelzpunkte 53°, welcher mit dem Methyläther der bei 193 bis 194° schmelzenden Dibrommethylsalicylsäure[2]) identisch war. Aus der salpetersauren Lösung des Oxydationsproductes (siehe oben) liefs sich eine *Monobrommononitromethylsalicylsäure*, $NO_2-C_6H_2 \equiv [-COOH, -OCH_3, -Br]$, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle bei 153 bis 154° lag, gewinnen. Der gröfste Theil des Monobromisopropylphenol-Methyläthers wird bei der Oxydation zerstört, die wohl zuerst entstehende Monobrommethylsalicylsäure geht durch das bei Gegenwart von Salpetersäure auftretende freie Brom in Dibrommethylsalicylsäure über, wie sich durch einen directen Versuch mit reiner Monobrommethylsalicylsäure[3]) beweisen liefs. Bei der Oxydation des *Dibromisopropylphenol-Methyläthers*[4]) auf die angegebene Weise entstand als einziges Oxydationsproduct *Dibrommethylsalicylsäure* (Schmelzpunkt 191 bis 194°). Die Constitution des *Dibrom-o-isopropylphenols*[5]) ist demnach $C_6H_2 \equiv [-C_3H_{7[1]}, -OH_{[2]}, =Br_{2[3,5]}]$.

S. Lustig[6]) stellte einige neue Abkömmlinge des *Carva-*

---

[1]) Dieser JB. S. 1252. — [2]) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren (Peratoner). — [3]) Daselbst. — [4]) Dieser JB. S. 1252. — [5]) Daselbst. — [6]) Ber. 1886, 11.

crols[1]) dar. Zur Gewinnung des letzteren verdünnte Er 50 g *Carvol*[2]) mit 50 g käuflichem Kümmelöl, setzte 12 g glasige Phosphorsäure zu und erhitzte drei bis vier Stunden lang am Rückflufskühler. Das filtrirte Oel wurde destillirt, und aus den zwischen 232 bis 237° übergehenden Antheilen desselben reines Carvacrol vom Siedepunkte 236° gewonnen. *Carvacrolnatrium*, $C_{10}H_{13}ONa$, welches durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung von Carvacrol in dem vier- bis fünffachen Volum Petroleumäther entsteht, ist ein weifses krystallinisches Pulver, das aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. *Aethylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_2H_5$, bildet sich durch Erhitzen von 10,636 g Carvacrolnatrium mit 9,65 g Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade. Das hellgelbe Reactionsproduct wird dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, letzterer abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Das bei 235° siedende Aethylcarvacrol besitzt ölartige Consistenz und einen an Carotten erinnernden Geruch; es ist leichter als Wasser. *Benzoylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_7H_5O$, entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Carvacrol und Benzoylchlorid im Rohr auf dem Wasserbade. Die dunkelbraune Masse wurde mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet. Das Benzoylcarvacrol ist ein dickflüssiges, gelbgrün gefärbtes Oel, welches sich bei der Destillation über 260° zersetzt. — Das aus äquivalenten Mengen Carvacrol und Acetylchlorid erhaltene *Acetylcarvacrol*, $C_{10}H_{13}OC_2H_3O$, ist eine farblose Flüssigkeit. — Zur Umwandlung des Carvacrols in einen Oxyaldehyd nach der von Reimer und Tiemann[3]) entdeckten Reaction wurden 20 g Carvacrol, 60 g Natriumhydroxyd und 100 g Wasser auf 50 bis 60° erwärmt und dann 16 g Chloroform zugesetzt. Nachdem die Umsetzung durch halbstündiges Kochen beendet war, wurde durch Salzsäure ein dunkelbraunes Oel abgeschieden und sodann Wasserdampf eingeleitet, wobei ein auf dem Wasser schwimmendes Oel — unzersetztes Carvacrol — und eine schwere, sich unter dem

---

[1]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1878, 639, 809. — [2]) JB. f. 1873, 430 f.; f. 1876, 455 f. — [3]) JB. f. 1876, 485.

Wasser ansammelnde ölartige Flüssigkeit überdestillirten. Letztere wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Die bei der Analyse des so erhaltenen *p-Carvacrotinaldehyds* sich ergebenden Zahlen stimmten annähernd auf die Formel $C_{10}H_{12}=[-OH,-CHO]$. Der Aldehyd ist ein hellgelbes Oel, dessen alkoholische Lösung ammoniakalische Silberlösung reducirt. Versetzt man denselben mit alkoholischer Eisenchloridlösung, so entsteht eine tief dunkelgrüne Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung flüchtig, für sich allein kann sie nicht unzersetzt destillirt werden. Der bei Gewinnung des Aldehyds hinterbleibende Destillationsrückstand, ein dickflüssiges, harzartiges Oel, enthält lange, nadelförmige Krystalle von *p-Carvacrotinsäure*. Dieselbe Säure bildet sich auch beim Stehen des Aldehyds an der Luft oder in gröfserer Menge durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf denselben. Aus der vom Mangandioxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure sehr lange, dünne, schneeweifse Nadeln ab, welche durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Die *p-Carvacrotinsäure*, $C_{10}H_{12}=[-OH,-COOH]$, welche auch durch Behandlung des Aldehyds mit alkoholischem Kali entsteht, schmilzt bei 80° und löst sich nicht in kaltem, wohl aber in heifsem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Sie ist sublimirbar, mit Wasserdämpfen flüchtig und wird durch alkoholische Eisenchloridlösung grün gefärbt. Mit der von Kekulé[1]) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Carvacrol erhaltenen *Carvacrotinsäure*, welche bei 136° schmilzt und durch alkoholische Eisenchloridlösung violett gefärbt wird, ist sie isomer; die beiden Säuren verhalten sich zu einander, wie die Salicylsäure zur p-Oxybenzoësäure, weshalb die von Lustig erhaltene Carvacrotinsäure und der Carvacrotinaldehyd als Paraverbindungen zu bezeichnen sind.

Der Inhalt einer Abhandlung von O. Widmann[2]) *„über die Propylgruppe des Thymols“* ist bereits[3]) mitgetheilt worden.

In einer unter dem Titel: *„Umwandlung des Thymols in Carvacrol“* veröffentlichten Abhandlung beschrieb G. Mazzara[4])

---

[1]) JB. f. 1873, 431. — [2]) Ber. 1886, 245. — [3]) JB. f. 1885, 1274. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 191.

die Darstellung einiger Abkömmlinge des *Cymols*. — *Monobromdinitrocymol*, $C_6H(NO_2)_2CH_3C_3H_7Br$,[1]) wurde durch allmähliches Eingiefsen von *Monobromcymol*[2]) in rauchende Salpetersäure gewonnen. Das durch Wasser aus dem Reactionsproducte abgeschiedene Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, welcher mit Potaschelösung gewaschen und entweder durch Behandeln mit Petroleumbenzin oder Aether oder durch Destillation im Wasserdampfstrome in einen ölförmigen flüssigen und einen krystallinischen festen Antheil getrennt werden kann. Letzterer besteht aus dem Bromdinitrocymol, welches aus kochendem Alkohol beim Abkühlen in kleinen, gelben, nach Moschus riechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 94° krystallisirt. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Zink und Salzsäure zu *Monobromdiamidocymol* reducirt, dessen Chlorhydrat durch Eisenchlorid zu einer Mischung von *Bromoxythymochinon* und *Dioxythymochinon* oxydirt wird. — Der mit Wasserdämpfen flüchtige und in Petroleumbenzin lösliche, flüssige Antheil des Einwirkungsproductes von Salpetersäure auf Bromcymol bestand aus *Monobromnitrocymol*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, NO_2, Br)$, einem gelben Oele, welches auch bei langem Abkühlen nicht erstarrte, schwerer wie Wasser war und stark nach Moschus roch. — *Monobromamidocymol*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, NH_2, Br)$, läfst sich darstellen, wenn man Bromnitrocymol mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Reactionsproduct (perlmutterglänzende Blättchen) mit Natriumcarbonat oder Natriumhydrat zersetzt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf abdestillirt. Das Bromamidocymol ist ein rothes Oel, welches sich bald braunviolett färbt und, ebenso wie sein Chlorhydrat und Sulfat, von Wasser nur in geringer Menge mit violetter Farbe aufgenommen wird. Zur Gewinnung des *Monobromoxycymols* wurde das Chlorhydrat des Bromamidocymols (Bromcymidin) in Alkohol gelöst, mit einer wässerig-alkoholischen Lösung von Kaliumnitrit versetzt, das sich abscheidende gelbe Salz des

---

[1]) Vgl. JB. f. 1878, 435. (Das von Gerichten erhaltene Monobromdinitrocymol ist mit der oben erwähnten Verbindung isomer.) — [2]) Vgl. JB. f. 1877, 861; f. 1878, 435.

Diazobromcymols mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Bromoxycymol im Wasserdampfstrome abdestillirt. Die noch unreine, rothbraune Flüssigkeit wurde mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Salzsäure zersetzt und nochmals mit Wasserdampf destillirt. Man erhält derart das *Monobromoxycymol*, $C_6H_2(OH,CH_3,C_3H_7,Br)$, als ein gelbes, angenehm riechendes Oel, welches sich bei der Destillation unter Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzt und beim Abkühlen nicht fest wird. Versuche bezüglich der Constitution dieses Bromoxycymols sind noch nicht zum Abschlusse gelangt.

G. Mazzara und G. Discalzo[1]) berichteten über die Darstellung einiger *Bromderivate* des *Thymols* und des *Thymochinons*. — *Monobromnitrosothymol*, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO)$, entsteht durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Nitrosothymol (1 Mol.) in essigsaurer Lösung und fällt auf Zusatz von Wasser als ein fester Körper aus, welcher aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt. Die Verbindung zersetzt sich gegen 135°. — Nitrothymol, durch Oxydation von Nitrosothymol mittelst Ferricyankalium dargestellt, geht, mit Brom behandelt, in *Monobromnitrothymol*, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NO_2)$, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 100 bis 101°, über. — *Monobromamidothymol*, $C_6H(CH_3,C_3H_7,OH,Br,NH_2)$, bildet sich bei der Reduction des Bromnitrosothymols durch Zinkpulver und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Zersetzen des entstandenen Chlorhydrats mit kohlensaurem Natrium. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in röthlichen, gegen 90° schmelzenden Schuppen. — Zur Darstellung von *Monobromthymochinon*[2]), $C_6H(CH_3,C_3H_7,Br)O_2$, wird chlorwasserstoffsaures Bromamidothymol mit salpetrigsaurem Kalium in verdünnter Lösung behandelt, dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und das Bromthymochinon, ein gelbes Oel, welches bald zu Blättchen vom Schmelzpunkte 48° erstarrt, abdestillirt. Durch Schwefligsäureanhydrid wird das Bromthymochinon in *Monobromhydrothymochinon* übergeführt. Diese Verbindung bildet weifse, bei 52 bis 53° schmel-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 195. — [2]) JB. f. 1871, 539.

zende Krystalle, welche später roth werden und dann bei 37° schmelzen. Kocht man Bromthymochinon mit Kalihydrat und setzt dann Salzsäure zu, so entsteht ein rother Niederschlag von *Oxythymochinon* [1]).

B. Heymann und W. Königs [2]) haben gefunden, dafs sich *p-* und *o-kresolschwefelsaures Kalium* [3]) äufserst leicht und fast quantitativ durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung und Erwärmen des Oxydationsproductes mit Salzsäure in *p-Oxybenzoësäure* resp. *o-Oxybenzoësäure* (*Salicylsäure*) überführen lassen. Man kann auf die Weise aus den Homologen der *Phenole* bequem die entsprechenden Oxycarbonsäuren gewinnen.

Dieselben [4]) haben auch andere *saure Schwefelsäure-*, ferner *Phosphorsäureäther* von *Phenolen* (resp. die Kaliumsalze dieser Phenoläther) durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Die Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther wurden nach Baumann [5]) durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf die Lösung des betreffenden Phenols in Aetzkali und etwas Wasser gewonnen. Die Kaliumsalze der sauren Phosphorsäureäther erhält man durch Erhitzen von 1 Mol. des betreffenden Phenols mit etwas mehr wie 1 Mol. Phosphoroxychlorid. Nach dem Aufhören der Salzsäure-Entwickelung wurde abgekühlt, das unveränderte Phosphoroxychlorid durch Wasser zersetzt, das entstandene *Phenolphosphoroxychlorid*, $R'OPOCl_2$, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Beim Einengen der alkalischen wässerigen Lösung krystallisirt das betreffende *monophenylphosphorsaure Kalium* aus; es wird dann zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die ätherische Schicht enthält in der Regel etwas *Triphenylphosphat*. — *Mono-o-kresylphosphorsaures Kalium* wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in wenig Wasser gelöst und ihm unter Erwärmen eine 5 procentige Chamäleonlösung zugesetzt, bis die Mischung sich nur noch sehr langsam entfärbte. Das überschüssige Kalium-

---

[1]) JB. f. 1871, 539. — [2]) Ber. 1886, 704. — [3]) JB. f. 1878, 538 f. (Baumann). — [4]) Ber. 1886, 3304. — [5]) JB. f. 1878, 589.

permanganat wurde durch etwas Alkohol zersetzt, vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und erhitzt. Die sich in ziemlicher Menge abscheidende Säure erwies sich als *Salicylsäure*. — *Thymylschwefelsaures Kalium*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OSO_3K_{[3]}, (-CH_2-CH_2-CH_3)_{[4]}]$, durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf die Lösung von Thymol in wässerigem Aetzkali in feinen seideglänzenden Fäden gewonnen, wird durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium und Erwärmen des mit Salzsäure angesäuerten Oxydationsproductes auf dem Wasserbade in *Thymooxycuminsäure*, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]}, -OH_{[3]}, -CH(CH_3)_{2[4]}]$ vom Schmelzp. 141° [1]), übergeführt [2]), wobei also die Propylgruppe des thymylschwefelsauren Kaliums in Isopropyl umgelagert wird. Das *monothymylphosphorsaure Kalium*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OPO_3K_{2[3]}, -C_3H_{7[4]}]$, [3]) liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium ebenfalls *Thymooxycuminsäure*. Jedoch läfst sich die Phosphorsäure aus dem Oxydationsproduct nicht durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, sondern nur durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf bei 150 bis 160° abspalten. Nach den eingangs angegebenen Methoden wurden ferner *carvacrylschwefelsaures Kalium*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OSO_3K_{[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, und *monocarvacrylphosphorsaures Kalium*, $C_6H_3 \equiv [-CH_{3[1]}, -OPO_3K_{2[2]}, -C_3H_{7[4]}] . 5H_2O$, dargestellt, von denen das eine aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in schönen silberglänzenden Blättchen gefällt wird, während das andere aus alkoholischer Lösung krystallisirt (ebenfalls in silberglänzenden Blättern). Beide Salze wurden in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt, die durch Alkohol entfärbten und vom Braunstein getrennten Flüssigkeiten mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung des Schwefelsäureäthers durch Erwärmen auf dem Wasserbade, die des Phosphorsäureäthers durch kurzes Kochen verseift. Durch Aether liefs sich in beiden Fällen die gleiche Säure, die *p-Oxyisopropylsalicylsäure*, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]},$

---

[1]) JB. f. 1878, 588, 807 f. — [2]) Die Bildung dieser Säure erfolgt also abweichend von der für Oxydation in alkalischer Lösung von Remsen (vgl. JB. f. 1878, 851 f.; diesen JB. S. 590) aufgestellten Regel. — [3]) JB. f. 1885, 1628 (Discalzo, Monothymylphosphorsäure).

$-OH_{[2]}, -C(OH)(CH_3)_{2[4]}]$, ausziehen, welche aus Wasser in grofsen platten Nadeln, aus Chloroform in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt und bei etwa 130 bis 135° schmilzt. Genau kann der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden, da die Säure beim Schmelzen Wasser abgiebt und in *Propenylsalicylsäure* übergeht, welche auch beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Salzsäure oder beim Erhitzen derselben auf etwa 150° entsteht (siehe unten). Die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, ferner ist sie sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aether, aber fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Das *p-oxyisopropylsalicylsaure Silber*, $C_{10}H_{11}O_4Ag$, wird durch salpetersaures Silber aus der verdünnten Lösung des Natriumsalzes in schillernden Kryställchen abgeschieden. Das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu . H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Lösung nach längerem Stehen in schönen grünen Prismen und ist auch in warmem Wasser schwer löslich. Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor wird die *p-Oxyisopropylsalicylsäure* zu *Isooxycuminsäure*, $C_6H_3 \equiv [-COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -CH(CH_3)_{2[4]}]$ [1], reducirt. — *p-Propenylsalicylsäure*, $C_6H_3 \equiv \{-COOH_{[1]}, -OH_{[2]}, -C \equiv [-CH_3, =CH_2]\}$, entsteht, wie bereits erwähnt, durch Wasserabspaltung aus der p-Oxyisopropylsalicylsäure, wenn man dieselbe auf dem Wasserbade in Wasser löst und rauchende Salzsäure (ein Drittel Volum) zugiebt. Es scheidet sich dann ein Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Verbindung wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und sodann durch Auflösen in siedendem Schwefelkohlenstoff von dem unveränderten Reste des Ausgangsmaterials und einer in geringer Menge entstandenen *polymeren Verbindung* (siehe Seite 1263) getrennt. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich dann die *p-Propenylsalicylsäure* in feinen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 145 bis 146° ab. Die Säure löst sich schwer in kaltem, ziemlich schwer in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff und giebt in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette

---

[1] JB. f. 1878, 809.

Färbung. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt bei etwa 150° unter geringer Zersetzung. Ihr *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_3Ag$, ist ein fein krystallinischer, in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag; das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Cu . 2H_2O$, bildet kleine grüne, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Behandelt man die Lösung der *Propenylsalicylsäure* in kohlensaurem Natrium in der Kälte mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern derselben die oben erwähnte *Isooxycuminsäure* [1]) aus. Wird die siedende wässerige Lösung der Oxyisopropylsalicylsäure mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, so scheidet sich eine mit der Propenylsalicylsäure *polymere* Verbindung, die *Isopropenylsalicylsäure*, $(C_{10}H_{10}O_3)_x$, in kleinen weifsen Kryställchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig läfst sich die Verbindung reinigen. Sie bildet dann eine leichte weifse Masse, welche bei 230° unter Kohlensäure-Entwickelung schmilzt. Die Isopropenylsalicylsäure ist in kaltem und heifsem Wasser, sowie in Schwefelkohlenstoff unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heifsem Eisessig, Alkohol und Aether. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig. Die Isopropenylsalicylsäure mufs als eine polymere Modification der Propenylsalicylsäure angesehen werden, da sie durch Natriumamalgam nicht reducirt wird.

J. A. Jesurun [2]) hat Abkömmlinge des *m-Isocymophenols* [3]) (*Cymenol*), welches sich aus dem Kaliumsalz der m-Isocymolsulfosäure [4]) durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten läfst, dargestellt. *Cymenol-Methyläther*, $C_6H_3{\equiv}[-OCH_{3[1]}, -CH_{3[3]}, -C_3H_{7[4]}]$, entsteht durch Erhitzen von Cymenol mit Methyljodid und methylalkoholischer Aetzkalilösung auf 100 bis 120° und ist ein aromatisch riechendes, brennend schmeckendes Oel, welches bei 217° siedet. Durch Nitriren mit Salpetersäure-Schwefelsäure geht der Aether in *Mononitrocymenol-Methyläther*, $C_6H_2{\equiv}[-OCH_{3[1]}$,

---

1) JB. f. 1878, 809; dieser JB.: Säuren der aromatischen Reihe (Widmann). — 2) Ber. 1886, 1413. — 3) JB. f. 1881, 356. — 4) JB. f. 1880, 446; f. 1881, 355; f. 1884, 1338.

$-CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}, -NO_2]$, über, ein orangerothes Oel von lange anhaftendem Geruch. *Cymenol-Aethyläther*, $C_6H_3 \equiv [-OC_2H_{5[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, ein aromatisch riechendes Oel, siedet bei 224°. — *Cymenotinsäure*, $C_6H_2 \equiv [-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}, -COOH_{[6]}]$, läfst sich aus Cymenol mittelst Kohlensäure und Natrium nach der Kolbe-Lautemann'schen Methode [1]) gewinnen. Die Säure krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 147°. Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, giebt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine blauviolette Färbung und wird beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in Kohlensäure und Cymenol gespalten. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba . 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser in büschelförmig gruppirten Nadeln und ist in absolutem Alkohol leicht löslich; das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, ist ein flockiger Niederschlag, welcher aus Wasser in kleinen, an der Luft braun werdenden Nadeln krystallisirt. Der *Methyläther*, $C_6H_2 \equiv [-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}, -COOCH_{3[6]}]$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Nadeln, welche bei 148° schmelzen. — *Tribromcymenol*, $C_6Br_3 \equiv [-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, scheidet sich beim Schütteln von Cymenol in wässeriger Lösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure als Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Es bildet goldglänzende Blättchen, welche bei 221 bis 222° unter Zersetzung schmelzen. — *m-Isocymophenol* ging, mit Kaliumhydroxyd anhaltend und gelinde geschmolzen, in zwei Phenolsäuren über, von denen die eine mit Wasserdampf nicht flüchtig und mit der *α-Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3 \equiv [-OH_{[1]}, (COOH)_{2[2,4]}]$ [2]), identisch war. Die andere mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erwies sich als eine *Cumophenolcarbonsäure*, $C_6H_3 \equiv [-OH_{[1]}, -COOH_{[2]}, -C_3H_{7[4]}]$, und war identisch mit der von Paternò und Mazzara [3]) aus p-Cumophenol dargestellten Säure gleichen Namens. Die Cumophenolcarbonsäure krystallisirt aus warmem, weingeisthaltigem Wasser in breiten, flachen Nadeln, schmilzt bei

---

[1]) JB. f. 1859, 309; f. 1860, 291. — [2]) JB. f. 1878, 783. — [3]) JB. f. 1878, 806.

121° und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° konnte die Säure in Kohlensäure und ein *p-Isopropylphenol*, welches mit dem von Paternò und Mazzara als Ausgangsmaterial verwendeten *Cumophenol* übereinstimmte, gespalten werden. Aufser dem bereits bekannten *Baryum-*, *Blei-* und *Silbersalze* der Cumophenolcarbonsäure wurde auch das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$, dargestellt. Dasselbe scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung als ein schweres mikrokrystallinisches Pulver ab. Durch das Ergebnifs der Kalischmelze ist also bewiesen, dafs dem *m-Isocymophenol* (*Cymenol*) die Constitution $C_6H_3\equiv[-OH_{[1]}, -CH_{3[2]}, -C_3H_{7[4]}]$ zukommt.

E. H. Rennie[1]) setzte Seine[2]) Untersuchungen über *p-Benzylphenol*[2]) und dessen Derivate weiter fort und berichtete ferner über ein *isomeres Benzylphenol*. Eine Mischung der alkoholischen Mutterlaugen des p-Benzylphenols mit einem von dem rohen p-Benzylphenol abgeprefsten Oele wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser aufgenommen, mit Baryumcarbonat gekocht und filtrirt. In dem Filtrate entstand auf Zusatz von Baryumhydrat ein Niederschlag von basischem p-benzylphenolsulfosaurem Baryum. Das aus diesem Baryumsalze dargestellte Kaliumsalz wurde zunächst in mononitro-p-benzylphenolsulfosaures Kalium übergeführt und aus letzterem sodann durch Einwirkung von ziemlich concentrirter Salpetersäure das bereits dargestellte *Dinitro-p-benzylphenol* vom Schmelzpunkt 85 bis 86°[3]) gewonnen. Durch Chlorbaryum wird aus der Lösung des Dinitro-p-benzylphenolkaliums ein dicker gelber Niederschlag von *Dinitro-p-benzylphenolbaryum*, $[C_6H_5-CH_2-C_6H_2(NO_2)_2O]_2Ba$, gefällt. Dieses Salz ist in heifsem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus demselben in gelben, wasserfreien Prismen. — Kocht man Dinitro-p-benzylphenol mit ziemlich concentrirter Salpetersäure, so entweicht Benzaldehyd und die saure Lösung enthält dann *Trinitrophenol*, welches sich aus derselben leicht abscheiden läfst. Diese Bildung von Trinitrophenol beweist, dafs im Dinitro-p-benzylphenol

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 406. — [2]) JB. f. 1882, 712. — [3]) JB. f. 1882, 713.

die Nitrogruppen die beiden Orthostellungen einnehmen. — Aus der vom basischen p-benzylphenolsulfosauren Baryum abfiltrirten Flüssigkeit liefs sich durch Zersetzung des in demselben enthaltenen Baryumsalzes mit kohlensaurem Kalium ein *benzylphenolsulfosaures Kalium*, $[C_6H_5-CH_2-C_6H_3(OH)-SO_3K]_2 . 5H_2O$, gewinnen, welches in schönen weifsen Nadeln krystallisirte und von dem p-benzylphenolsulfosauren Kalium durchaus verschieden war. Durch verdünnte Salpetersäure (1 : 1) wird dieses Salz in *mononitrobenzylphenolsulfosaures Kalium*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_2(NO_2, OH)-SO_3K$, übergeführt, welches aus Alkohol in blafsgelben Blättchen krystallisirt und beim Erwärmen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure in ein *Dinitrobenzylphenol* übergeht. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in blafsgelben Rosetten und schmilzt bei 81 bis 82°. Das *Kaliumsalz* dieser Verbindung krystallisirt in blafs orangefarbenen Nadeln; das *Baryumsalz* ist ein gelber Niederschlag, welcher sich aus heifsem Wasser in dunkelgelben Nadeln ausscheidet. Durch Einwirkung von Brom auf das neue benzylphenolsulfosaure Kalium in wässeriger Lösung bilden sich zwei Körper, nämlich eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche aus einer Mischung von Wasser und Alkohol in kleinen seideartig glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° krystallisirt und wahrscheinlich ein *Dibrombenzylphenol* ist, und ferner *monobrombenzylphenolsulfosaures Kalium*, $C_6H_5-CH_2-C_6H_2(OH)Br-SO_3K$, welches in Wasser löslich ist und aus demselben in kleinen wasserfreien Prismen krystallisirt. Behandelt man eine wässerige Lösung des mononitrobenzylphenolsulfosauren Kaliums vorsichtig mit Brom, so entsteht *Monobromnitrobenzylphenol*, welches sich aus Alkohol in strohfarbenen Blättchen ausscheidet. Der Körper schmilzt unscharf zwischen 105 und 110°. — Die zuletzt beschriebenen Verbindungen sind Derivate des o-(m-?) Benzylphenols.

H. Causse[1]) erhielt Verbindungen von *Chloral* und *Resorcin*, indem Er Chloral auf Resorcin bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure einwirken liefs. Es entstehen derart theils krystallisirte Producte, welche als eine *Molekular-Verbindung*,

---

[1]) Compt. rend. 103, 347.

$C_2HCl_3O . C_6H_6O_2$, aufzufassen sind, theils braune amorphe Massen von der Formel $n(C_2HCl_3O . C_{12}H_{10}O_3)$. Je nach der bei den Versuchen eingehaltenen Temperatur bilden sich die Krystalle oder die amorphen Körper in wechselnden Mengen. Die amorphen Verbindungen entstehen durch secundäre Einwirkung der beim Erhitzen frei werdenden Salzsäure auf die sich zuerst bildenden Krystalle. Die letzteren liefern mit verdünnter Alkalilösung eine rothviolette Färbung, ihr Schmelzpunkt schwankt zwischen 260 und 280°. Erhitzt man sie auf 300°, so destillirt Resorcin über. Die braunen Massen geben beim Erhitzen auf 100° zuerst etwas Chloral ab, dann entweicht Salzsäure, bis alles Chlor verschwunden ist. Dieselben sind unschmelzbar und liefern bei der Destillation nur wenig Resorcin.

Th. Liweh[1]) hat das *p-Dichlordibromhydrochinon*[2]) krystallographisch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch. $a : b : c = 2{,}971 : 1 : 2{,}723$. — $\beta = 77^\circ 24'$. — Beobachtete Formen: $0P(001)$; $\infty P \infty (100)$; $- P (111)$; Winkel: $001 : 100 = 77^\circ 24'$; $001 : 111 = 66^\circ 51'$; $100 : 111 = 68^\circ 10'$; $111 : \bar{1}1\bar{1} = 58^\circ 17'$. Die Krystalle sind prismatisch, in der Richtung der b-Axe verlängert und vollkommen nach der Basis spaltbar. p-Dichlordibromhydrochinon und m-Dichlordibromhydrochinon sind isomorph.

Die Abhandlung von F. Fiala[3]) über einige *gemischte Aether des Hydrochinons* findet sich auch in einem anderen, früher nicht citirten Journale[4]). Ebenso ist die Abhandlung von Demselben[5]) über einige Derivate des *Methyläthylhydrochinons* auch in einer anderen Zeitschrift[6]) veröffentlicht worden.

F. Mylius[7]) veröffentlichte eine Abhandlung: „*Zur Kenntnifs des Hydrochinons und der Ameisensäure.*" Während nach Henninger[8]) ein- und mehrwerthige Alkohole beim Behandeln mit Ameisensäure in *Formylverbindungen* übergeführt werden, wirkt Ameisensäure auf Phenol nicht ein. Anders dagegen ver-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 247. — [2]) JB. f. 1885, 1666. — [3]) JB. f. 1885, 1255. — [4]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1317. — [5]) JB. f. 1885, 1256. — [6]) Wien. Akad. Ber. (2. Abth.) 92, 1320. — [7]) Ber. 1886, 999. — [8]) JB. f. 1884, 937; dieser JB. S. 1174 f.; vgl. auch Fauconnier: JB. f. 1885, 1210.

hält sich das *Hydrochinon*. Wird Hydrochinon mit dem doppelten Gewichte krystallisirbarer Ameisensäure im Rohr drei bis vier Stunden lang auf 250° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren viel Kohlenoxyd und es hinterbleiben farblose, glasglänzende Nadeln, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und im Vacuum getrocknet werden können. Durch Krystallisation läfst sich die Substanz nicht reinigen, da dieselbe beim Uebergiefsen mit Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak u. s. w. in Kohlenoxyd und Hydrochinon zersetzt wird. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein, wenn man die Verbindung auf ihren Schmelzpunkt (170°) erhitzt. Durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Hydrochinon läfst sich der Körper nicht darstellen; er ist kein Additionsproduct von Kohlenoxyd und Hydrochinon, zu seiner Bildung ist Ameisensäure erforderlich. Bei der Zersetzung der Substanz mit Wasser entstehen neben Kohlenoxyd stets kleine Mengen von Ameisensäure; gleichwohl darf der Körper nicht als eine Formylverbindung betrachtet werden, da das Auftreten von Kohlenoxyd sowohl bei dessen Behandlung mit Wasser als auch mit Alkalien diese Annahme ausschliefst. Auch entsteht bei der Einwirkung von Anilin in der Wärme auf die Substanz nicht *Methenyldiphenyldiamin* (wie bei einer Formylverbindung zu erwarten wäre), sondern es entweicht Kohlenoxyd und es bildet sich das *Anilinsalz des Hydrochinons* (*Hydrochinon-Anilin*), $C_6H_6O_2 . 2C_6H_7N$, welches in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 90° krystallisirt und aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Anilin entweicht vollständig beim Erwärmen des Salzes auf 100°. — Löst man Hydrochinon in krystallisirbarer Ameisensäure und läfst erkalten, so scheidet sich *Hydrochinon-Ameisensäure*, $(C_6H_6O_2)_4 . CH_2O_2$, in farblosen, spiefsigen Krystallen aus, welche bei etwa 60° unter Entwickelung von Ameisensäure schmelzen. Beim Erhitzen, sowie beim Lösen in Wasser zerfällt die Verbindung vollständig in ihre Componenten; die Ameisensäure kann in der wässerigen Lösung mafsanalytisch bestimmt werden. — Weiter kam Mylius zu dem Schlusse, dafs der Eingangs beschriebene, aus Ameisensäure und Hydrochinon unter Druck entstehende Körper aufgefafst werden könne als eine

Verbindung des Hydrochinons mit dem hypothetischen Ameisensäureanhydrid, also als *Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid*, welches verunreinigt ist durch Hydrochinon-Ameisensäure und durch freies Hydrochinon. Aus Bestimmungen des aus der Substanz entwickelten Kohlenoxydes, sowie der Ameisensäure, welche bei der Zersetzung mit Wasser frei wird, liefs sich berechnen, dafs der Körper aus 32,36 Proc. Hydrochinon-Ameisensäureanhydrid, 44,92 Proc. Hydrochinon-Ameisensäure und 22,72 Proc. Hydrochinon bestand. — Ferner erhielt Mylius die *Hydrochinon-Blausäure*, $(C_6H_6O_2)_3HCN$, durch Erhitzen einer Mischung von Hydrochinon mit wasserfreier Blausäure auf 100°; die Bildung des Additionsproductes erfolgt übrigens auch schon in der Kälte. Dasselbe bildet farblose, glänzende Nadeln und wird — wie alle Additionsproducte des Hydrochinons (siehe die Originalabhandlung) — sowohl beim Erhitzen für sich, wie beim Uebergiefsen mit Wasser in seine Componenten zersetzt.

A. Baefsler[1]) stellte neue Derivate des Hydrochinons dar. Durch Reduction von *Mononitrodimethylhydrochinon* mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung entsteht *Monoamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3NH_2(OCH_3)_2$, vom Schmelzpunkt 81 bis 82°, welches sich in Essigsäureanhydrid zu *Acetamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH-COCH_3$, silberglänzenden, bei 91° schmelzenden Schuppen, unter heftiger Reaction auflöst. Versetzt man eine gesättigte Lösung dieser Acetylverbindung tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so entsteht *Mononitroacetamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2NH-COCH_3$, welches bei 164° schmilzt. Beim Erhitzen von Amidodimethylhydrochinon mit Methyljodid und wenig Methylalkohol auf 150° läfst sich das *Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid*, $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$ (Schmelzpunkt 202°), erhalten. — *Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff*, $CS=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2, -NHC_6H_5]$ (Schmelzpunkt 137°), bildet sich durch Einwirkung von *Phenylsenföl* auf die alkoholische Lösung von Amidodimethylhydrochinon. Das *Thioharnstoffderivat* des *Amidodimethylhydrochinons*, $CS=[-NH-C_6H_3(OCH_3)_2]_2$,

---

[1]) Chem. Centr. 1886, 671 (Ausz.).

welches bei 109° schmilzt, entsteht durch Einwirkung von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff auf die alkoholische Lösung des Amidodimethylhydrochinons. — Erfolgt die Reduction des Mononitrodimethylhydrochinons durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung, so entsteht vorwiegend *Azodimethylhydrochinon* und *Hydrazodimethylhydrochinon*; in geringen Mengen bilden sich diese Verbindungen übrigens auch bei der Reduction in saurer Lösung. Das *Azodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2N{=}N(OCH_3)_2C_6H_3$, läfst sich auch durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub auf Mononitrodimethylhydrochinon darstellen. Es krystallisirt in rothen Nadeln, welche bei 140° schmelzen und sich in concentrirter Salzsäure mit dunkelblauer Farbe auflösen. Concentrirte alkoholische Bromlösung führt die Azoverbindung in *Dibromazodimethylhydrochinon*, $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$ (Schmelzpunkt 220°), über. Wird die Azoverbindung von dem gleichzeitig entstandenen *Hydrazodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH-NH(OCH_3)_2C_6H_3$, mittelst warmer Salzsäure getrennt, so bildet sich aus der Hydrazoverbindung *Tetramethoxydiamidodiphenyl*, $NH_2(OCH_3)_2C_6H_2-C_6H_2(OCH_3)_2NH_2$, welches bei 210° schmilzt und sich mit Phenylsenföl zu einem *Phenylthioharnstoffabkömmling* des *Tetramethoxydiamidodiphenyls*, $[(OCH_3)_2{=},C_6H_5NH-CS-NH-]{\equiv}C_6H_2-C_6H_2{\equiv}[{=}(OCH_3)_2,-NH-CS-NHC_6H_5]$, vom Schmelzpunkte 184° vereinigt. Aus Essigsäureanhydrid und Tetramethoxydiamidodiphenyl entsteht die *Diacetverbindung*, $[C_6H_2(OCH_3)_2-NH-COCH_3]_2$, welche bei 251° schmilzt und durch Nitriren in ein Gemenge von Nitrokörpern übergeführt wird. Das bei 305° schmelzende *Dibenzoyltetramethoxydiamidodiphenyl*, $[C_6H_2(OCH_3)_2-NH-COC_6H_5]_2$, bildet sich beim Kochen von Tetramethoxydiamidodiphenyl mit Benzoylchlorid.

A. Hatschek und A. Zega[1]) veröffentlichten eine sehr ausführliche Abhandlung über die Einwirkung von *p-Toluidin* auf *Resorcin* und *Hydrochinon*[2]). Erhitzt man Resorcin (1 Thl.) mit p-Toluidin (2 Thln.) und wasserfreiem Chlorcalcium (2 Thln.)

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 209. — [2]) Vgl. JB. f. 1883, 918 f.: A. Calm, Anilin gegen Resorcin und Hydrochinon.

acht Stunden lang auf 260°, so entsteht *m-Oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OH,-NH(C_7H_7)]$. Das dunkel gefärbte, ölförmige Rohproduct wurde vom Chlorcalcium abgegossen und destillirt, das von 330 bis 370° übergehende Oel (Ausbeute etwa 70 Proc.) entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (Ausbeute etwa 55 Proc.) oder durch wiederholte Destillation im Wasserstoffstrome (Ausbeute etwa 40 Proc.) gereinigt, und das zunächst ölförmige, bald aber krystallinisch erstarrende Destillat aus Benzol-Petroleumäther umkrystallisirt. Das *m-Oxyphenyl-p-tolylamin* krystallisirt in dicken, büschelig gestellten Prismen oder in kleinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 91° und dem Siedepunkte 350°. Dasselbe ist geruchlos, schmeckt bitter und zusammenziehend, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, jedoch nur wenig in Petroleumäther und kochendem Wasser. Die Lösung der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Salpetersäure grünlichgelb gefärbt. Durch Anwendung eines großen Ueberschusses von p-Toluidin wird die Ausbeute an m-Oxyphenyl-p-tolylamin nicht wesentlich gesteigert. Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin und p-Toluidin allein auf 300°. — Das m-Oxyphenyl-p-tolylamin wird von Natron- oder Kalilauge leicht gelöst. Aus concentrirter Lösung scheidet sich das *Natriumsalz* in langen weißen, zu Büscheln gestellten Nadeln aus. Durch die Salze der Erdalkali- und Schwermetalle werden aus den Lösungen dieser Alkalimetallverbindungen verschiedenfarbige *Metallsalze* gefällt. — *Chlorwasserstoffsaures m-Oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{13}H_{13}NO.HCl$, fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung der Oxybase in Benzol in weißen Fäden aus, welche sich bald zu Klumpen vereinigen. Das Salz ist äußerst unbeständig, durch feuchte Luft wird es schnell unter Entwickelung von Chlorwasserstoff verändert, durch Wasser vollständig zersetzt. — *Formyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OH,-N(CHO,C_7H_7)]$, läßt sich durch Erhitzen der Oxybase mit überschüssiger Ameisensäure gewinnen. Wasser fällt aus dem Reactionsproducte fleischfarbene Flocken aus, welche, aus warmem Weingeist umkrystallisirt, in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° anschießen und sich

leicht in Aether, Aceton und warmem Benzol, sehr wenig in Petroleumäther lösen. — *Dibenzoyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OC_7H_5O, -N(C_7H_5O, C_7H_7)]$, entsteht beim Erhitzen von m-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Benzoylchlorid auf 120 bis 130°. Zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids wurde das syrupöse Rohproduct wiederholt mit warmer Sodalösung ausgeschüttelt, jedoch gelang es nicht, die Dibenzoylverbindung — weiſse Nadeln, welche unscharf gegen 105° schmolzen — durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln völlig rein zu erhalten. Durch Auflösen in kalter, rauchender Salpetersäure wird die Dibenzoylverbindung in *Dibenzoyldinitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_{27}H_{19}(NO_2)_2O_3$, übergeführt. Diese Nitroverbindung krystallisirt aus warmem Weingeist in feinen, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 110°. — Zur Gewinnung des *Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamins*, $C_6H_4=[-OH, -N(NO, C_7H_7)]$, wird die alkoholische Lösung der Oxybase mit der Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Wasser, und dann mit Salzsäure versetzt. Es scheiden sich schwarze, dicke Prismen aus, welche bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem, warmem Alkohol in schöne, lange, gelb gefärbte Nadeln übergehen. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei etwa 105° und lösen sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, sowie in siedendem Petroleumäther. — *Diäthyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OC_2H_5, -N(C_2H_5, C_7H_7)]$, entsteht bei dreistündigem Erhitzen der Oxybase mit Aethyljodid und Aetzkali auf über 100° und wird nach der ziemlich umständlichen Reinigung des Reactionsproductes durch Destillation im Wasserstoffstrome als ein hellorangefarbenes Oel, welches sich allmählich wieder dunkel färbte, erhalten. — Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird das m-Oxyphenyl-p-tolylamin zu *Phenyl-p-tolylamin* reducirt. — *Di-p-tolyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, entsteht in geringer Menge als Nebenproduct bei der Eingangs beschriebenen Darstellung des m-Oxyphenyl-p-tolylamins. Bessere Ausbeute liefert das folgende Verfahren: *Resorcin* (1 Thl.) wird mit *p-Toluidin* (4 Thln.) und *Chlorzink* (2 Thln.) 10 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt und das Reactionsproduct mit warmer Salzsäure ausgezogen, um das unveränderte

p-Toluidin und das Oxyphenyltolylamin zu entfernen. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand, eine schwarze körnige Masse, wird durch Auskochen mit concentrirter Kalilauge von dem gröfsten Theil des anhaftenden Farbstoffes befreit, der nunmehr erhaltene, schwach braune Rückstand wiederholt aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das reine *Di-p-tolyl-m-phenylendiamin* krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, central gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 137°, welche sich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, leicht in den heifsen Flüssigkeiten lösen (Ausbeute gegen 42 Proc.). Wendet man anstatt 2 Thln. Chlorzink 2 Thle. einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium (1 : 5) an und erhitzt 20 bis 24 Stunden auf 240°, so entsteht etwas mehr Di-p-tolyl-m-phenylendiamin, nämlich über 50 Proc. der berechneten Menge. — *Chlorwasserstoffsaures Di-p-tolyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 . HCl$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung des Diamins; es bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, welches durch Wasser leicht zersetzt wird. — *Diacetyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_2H_3O, C_7H_7)]_2$, wird durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und etwas essigsaurem Natrium bei Siedehitze auf das Diamin erhalten; es krystallisirt aus warmem Alkohol in kleinen, glänzenden, weifsen Körnern vom Schmelzpunkte 176°. Die Verbindung wird von warmem Benzol und Weingeist, sowie von Aether leicht aufgenommen, löst sich aber nur sehr wenig in Petroleumäther. *Dibenzoyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$, bildet sich beim Erhitzen des Diamins mit Benzoylchlorid auf über 100° unter heftiger Chlorwasserstoffentwickelung. Auf Zusatz von Wasser zu der dunkelrothen, dicken Lösung entsteht eine feste, dunkle Substanz, welche vom überschüssigen Benzoylchlorid durch Behandlung mit warmer Sodalösung befreit und dann aus kochendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird. Die Dibenzoylverbindung krystallisirt in weifsen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 152°, welche sich leicht in heifsem Benzol, wenig in kaltem Aether, fast gar nicht in Petroleumäther lösen. Zur Gewinnung des *Dinitrosodi-p-tolyl-m-phenylendiamins*, $C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$,

wird zu der Lösung des Diamins in Benzol Eisessig und gepulvertes salpetrigsaures Natrium gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich orangeroth, die krystallinisch sich abscheidende Nitrosoverbindung wird durch Umkrystallisiren aus warmem Benzol-Weingeist oder warmem Benzol-Petroleumäther rein in feinen, gelben Nadeln, welche sich gegen 150° zersetzen, erhalten. — *Dimethyldi-p-tolyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$, läfst sich durch Erhitzen des Diamins (1 Mol.) mit Methyljodid (2 Mol.) und festem Aetzkali (2 Mol.) auf 150° gewinnen. Das erhaltene dunkle, zähe Oel wird mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, und durch Petroleumäther der gröfste Theil der färbenden Verunreinigungen ausgefällt. Beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt dann die Dimethylverbindung als ein rothbraunes, constant gegen 400° siedendes Oel, welches an der Luft bald dunkel wird, eine grüne Fluorescenz annimmt und einen angenehmen, an Geranien erinnernden Geruch besitzt. — Entsprechend der Bildung des m-Oxyphenyl-p-tolylamins entsteht beim achtstündigen Erhitzen von *Hydrochinon* mit je dem doppelten Gewichte *p-Toluidin* und Chlorcalcium auf 260° *p-Oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OH, -NHC_7H_7]$. Das Rohproduct wird in derselben Weise, wie bei seinem m-Isomeren angegeben, gereinigt. Die Oxybase bildet schneeweifse Krystallblättchen, schmilzt bei 122°, siedet unzersetzt zwischen 350 und 360°; sie löst sich auch in kochendem Wasser nur sehr wenig, reichlich in kaltem Weingeist und Benzol, wenig in kaltem Eisessig, leicht in diesen drei heifsen Flüssigkeiten. Durch eine Spur Salpeter wird die farblose Lösung der Oxybase in concentrirter Schwefelsäure röthlichgelb, durch ein salpetrigsaures Salz kirschroth gefärbt. Je nach dem angewendeten Reinigungsverfahren beträgt die Ausbeute an p-Oxyphenyl-p-tolylamin 70 bis 80 Proc. der berechneten Menge. Bei der Darstellung dieser Verbindung kann übrigens das Chlorcalcium auch weggelassen werden. Man mufs dann viermal mehr p-Toluidin wie Hydrochinon nehmen und auf 300° erhitzen (Ausbeute 50 Proc.). In der wässerigen Lösung der krystallinischen Verbindungen des *p-Oxyphenyl-p-tolylamins* mit den Alkalimetallen entstehen durch Metallsalze verschiedenfarbige Fällungen.

— Die Verbindungen des p-Oxyphenyl-p-tolylamins werden wie die entsprechenden der m-Oxyphenylbase gewonnen. Das *chlorwasserstoffsaure p-Oxyphenyl-p-tolylamin* ist ein weifses Pulver, welches an der Luft erweicht und violett wird, sich aber im Exsiccator aufbewahren läfst. Durch Wasser wird das Salz vollständig zersetzt. Zur Gewinnung von *Diacetyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OC_2H_3O, -N(C_2H_3O, C_7H_7)]$, wird die p-Oxybase mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt und die dunkel gefärbte Lösung in Wasser gegossen, wodurch die Diacetylverbindung als krystallinischer brauner Körper ausfällt, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in schönen, grofsen, in einander geschobenen Tafeln vom Schmelzpunkte 101° rein erhalten wird. — *Dibenzoyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-O(C_7H_5O), -N(C_7H_7O, C_7H_7)]$, krystallisirt aus siedendem Weingeist in kleinen, kurzen, farblosen Prismen, aus warmem Benzol in kleinen, flach gedrückten Nadeln und Schuppen; es schmilzt bei 169°. *Nitroso-p-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OH, -N(NO, C_7H_7)]$, konnte nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das erhaltene Product, ein gelbbraunes Pulver und braune, haarartige Nadeln, verändert sich beim Umkrystallisiren und schmilzt unter Zersetzung bei 130°. — *Diäthyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin*, $C_6H_4=[-OC_2H_5, -N(C_2H_5, C_7H_7)]$, wird bei der Destillation des gereinigten Rohproductes im Wasserstoffstrome bei 340° als ein nur wenig gelbes Oel gewonnen, welches sich bald bräunt und zu hellgelbbraunen, kugeligen Gebilden erstarrt. Die Diäthylverbindung besitzt einen angenehmen Geruch und löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol. Das auf analoge Weise gewonnene *Dimethyl-p-oxyphenyl-p-tolylamin* siedet bei 330° und gleicht der Diäthylverbindung, nur erstarrt der Dimethylkörper sehr langsam und unvollständig. — Erhitzt man das p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Zinkstaub, so wird es wie das m-Derivat zu Phenyl-p-tolylamin reducirt. — Die Darstellung des *Di-p-tolyl-p-phenylendiamins*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2$, durch Erhitzen von Hydrochinon und p-Toluidin mit Chlorzink oder mit einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium läfst sich ganz entsprechend der Gewinnung des Di-p-tolyl-m-phenylendiamins

durchführen. Jedoch wird die zweite Hydroxylgruppe des Hydrochinons weit glatter substituirt, wie diejenige des Resorcins. Das Di-p-tolyl-p-phenylendiamin krystallisirt aus viel kochendem Weingeist, aus kochendem Benzol oder Eisessig in schönen, farblosen Blättern oder dünnen Tafeln vom Schmelzpunkte 182°. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. der theoretisch möglichen Menge. Die Verbindung siedet unter geringer Zersetzung; von Lösungsmitteln wird sie weniger aufgenommen, wie das isomere m-Phenylenderivat. Spuren von Salpetersäure, sowie eines salpetersauren oder salpetrigsauren Salzes färben die Lösung des p-Diamins in concentrirter Schwefelsäure prachtvoll tiefblau. Die Darstellung der Derivate des Di-p-tolyl-p-phenylendiamins erfolgte im Wesentlichen, wie bei den Verbindungen des isomeren m-Diamins angegeben. — *Chlorwasserstoffsaures Di-p-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4(NHC_7H_7)_2 . HCl$, ist ein weißes, krystallinisches Pulver, welches durch Wasser rasch zersetzt wird und sich auch an der Luft schnell verändert. — *Diacetyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_2H_3O, C_7H_7)]_2$, scheidet sich aus viel kochendem Weingeist in etwas gelblichen, rhomboëdrischen Krystallen vom Schmelzpunkte 172 bis 173° aus. Die Diacetylverbindung löst sich reichlich in heißem Eisessig, Weingeist und Benzol, wenig in den kalten Flüssigkeiten. *Dibenzoyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(C_7H_5O, C_7H_7)]_2$, krystallisirt aus kochendem Benzol in kleinen Schuppen vom Schmelzpunkte 222°. Aus heißer alkoholischer Lösung scheidet sich die Dibenzoylverbindung als krystallinisches Pulver ab. *Dinitrosodi-p-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(NO, C_7H_7)]_2$, krystallisirt aus warmem Benzol-Petroleumäther in schönen, citronengelben Blättchen, welche unter Zersetzung bei 152° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe auflösen. *Dimethyldi-p-tolyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4[N(CH_3, C_7H_7)]_2$, bildet, aus warmem Benzol-Alkohol umkrystallisirt, farblose, breite, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte 153°. Beim Erhitzen von *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* mit *Anilin* und Chlorzink-Chlorcalcium entsteht nicht Phenyl-p-tolyl-p-phenylendiamin, sondern *Diphenyl-p-phenylen-*

diamin[1]) und *Di-p-tolyl-p-phenylendiamin*[2]). Ebenso läfst sich durch Erhitzen von *p-Oxyphenyl-p-tolylamin* mit *o-Toluidin* und Chlorzink-Chlorcalcium nicht o-Tolyl-p-tolyl-p-phenylendiamin erhalten, sondern es bilden sich wieder zwei einfache Diamine, nämlich *Di-p-tolyl-p-phenylendiamin* und *Di-o-tolyl-p-phenylendiamin*, letzteres bei 134° schmelzende Blättchen, deren Lösung in Schwefelsäure durch etwas Salpetersäure intensiv blauviolett gefärbt wird. Der Körper ist identisch mit der von Philip[3]) aus Hydrochinon und o-Toluidin hergestellten Verbindung gleichen Namens.

E. Nölting[4]) hat durch Weingärtner nachweisen lassen, dafs das von Blomstrand und Hakanson durch Schmelzen der *Toluoldisulfosäure*, $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[1]}, =(SO_3H)_{2[2,4]}]$[5]), mit Kali erhaltene *Isorcin*[6]) mit dem *Kresorcin* (*Methylresorcin*), $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[6]}, =(OH)_{2[1,3]}]$[7]), identisch ist[8]). Das rohe Isorcin liefs sich von der gleichzeitig entstandenen Salicylsäure durch Kochen mit kohlensaurem Calcium in wässeriger Lösung trennen. Die vom salicylsauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser abdestillirt und der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so das *Isorcin* in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 102 bis 104°, welche sich in jeder Beziehung wie Kresorcin verhalten.

H. Cornelius und H. von Pechmann[9]) gelang es — entsprechend der von Baeyer'schen Synthese des Phloroglucins aus Malonsäureäther[10]) — das *Orcin*[11]) aus *Acetondicarbonsäureäther*[12]) synthetisch darzustellen. Da die Acetondicarbonsäure aus Citronensäure hergestellt wird, so ist hierdurch eine neue Darstellungsart einer Verbindung der aromatischen Reihe aus einer solchen der Sumpfgasreihe, andererseits aber auch ein Zusammenhang zwischen der Citronensäure und dem Orcin, der

---

1) JB. f. 1883, 921 (Calm). — 2) JB. f. 1883, 922 (Calm). — 3) Dieser JB.: S. 840. — 4) Ber. 1886, 136. — 5) JB. f. 1871, 676; f. 1872, 599. — 6) JB. f. 1872, 599; f. 1873, 429. — 7) JB. f. 1882, 690, 698 f.; f. 1885, 1223. — 8) Vgl. Nevile und Winther: JB. f. 1882, 694. — 9) Ber. 1886, 1446. — 10) JB. f. 1885, 1346 f. — 11) JB. f. 1847 und 1848, 759 ff.; f. 1855, 677; f. 1861, 698, 700, 701; f. 1863, 503, 559; f. 1865, 589, 591; f. 1867, 735; f. 1872, 410; f. 1877, 571; f. 1881, 565; f. 1882, 696; f. 1883, 925. — 12) JB. f. 1884, 1144; f. 1885, 1394, 2096.

Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, aufgefunden worden. *Acetondicarbonsäure-Aethyläther*, $C_2H_5OOC-CH_2-CO-CH_2-COOC_2H_5$, geht durch die Einwirkung von Natrium in die *Natriumverbindung* des *Dioxyphenylessigdicarbonsäure-Aethyläthers*, $C_6H\equiv[-CH_2-COOC_2H_{5[1]}, =(ONa)_{2[3,5]}, =(COOC_2H_5)_{2[?]}]$, über. Durch Säuren wird aus dieser Natriumverbindung *Dioxyphenylessigdicarbonsäure-Aethyläther* abgeschieden, welcher am besten dargestellt wird, indem 21 g Natrium in 100 g Acetondicarbonsäureäther eingetragen werden, anfangs unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 120°, wobei sich Alkoholdämpfe entwickeln. Darauf wird rasch auf 145° erhitzt, auf 80° abgekühlt, Alkohol (500 g) zugesetzt, durch Kochen auf dem Wasserbade Alles gelöst und dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die mit Wasser versetzte, filtrirte, alkoholische Lösung erstarrt fast vollständig zu einem gelblich bis gelbbraun gefärbten Krystallbrei, welcher mit 50 procentigem Alkohol ausgewaschen und aus heifsem Alkohol, besser noch aus Aether-Ligroïn, umkrystallisirt wird. Der so gewonnene *Dioxyphenylessigdicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H\equiv[-CH_2-COOC_2H_{5[1]}, =(OH)_{2[3,5]}, =(COOC_2H_5)_{2[?]}]$, bildet schneeweifse, verfilzte Nadeln, welche in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich, in Wasser fast ganz unlöslich sind, von Alkalien aber leicht aufgenommen werden. Der Körper schmilzt bei 98° und sublimirt beim weiteren Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Beim Schmelzen desselben mit der fünffachen Menge Aetzkali und wenig Wasser werden die beiden an den Benzolrest gebundenen Carboxyle abgespalten und es entsteht *Dioxyphenylessigsäure*, $C_6H_3\equiv[-CH_2-COOH_{[1]}, =(OH)_{2[3,5]}]$. Sobald keine Alkoholdämpfe mehr entweichen und eine herausgenommene Probe an der Luft erstarrt, wird die erkaltete Schmelze durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine dicke, ölige Masse, welche bald zu Nadeln erstarrt. Der neue Körper wird zur Reinigung in sein Bleisalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem eingedickten Filtrate scheidet sich die *Dioxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_4.H_2O$, in tafel- oder nadelförmigen Krystallen vom

Schmelzpunkte 54° aus. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wobei die Substanz unter Bräunung etwas zersetzt wird. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Chloroform; in alkalischer Lösung färbt sie sich an der Luft roth wie Orcin, welchem sie in allen ihren Reactionen gleicht. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen; Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett. Das *Bleisalz*, $(C_8H_7O_4)_2Pb . 2H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, feinen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren. Aus dem *dioxyphenylessigsauren Silber*, weifsen, durch Belichtung sich färbenden Krystallen, läfst sich durch trockene Destillation im Kohlensäurestrome *Orcin* gewinnen. Das Destillat wird mit Aether behandelt, der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Syrup in Barytwasser gelöst, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und mit Aether ausgezogen. Der letztere hinterliefs eine klebrige Substanz, welche beim Stehen über Wasser krystallisirte und nach allen ihren Reactionen mit Orcin identisch war. Der Schmelzpunkt des synthetischen Orcins lag bei 56 bis 57°, aus seiner Lösung in Ammoniak scheidet sich *Orceïn* [1]), ein amorphes, rothbraunes Pulver, aus, durch Chloroform und Natronlauge entsteht die Homofluoresceïnreaction, durch Eisenchlorid eine blauviolette, durch Chlorkalk eine dunkelrothe, bald gelb werdende Färbung.

St. von Kostanecki [2]) hat ein *Dimethylresorcin* (*p-Xylorcin*), welches mit dem von Stenhouse und Groves [3]) aus einigen Flechtenarten gewonnenen *β-Orcin* (*Betorcinol*) identisch ist, synthetisch dargestellt. Als Ausgangsmaterial wählte Er das *m-Dinitro-p-xylol*, $C_6H_2{\equiv}[(CH_3)_{2[1,4]}, (NO_2)_{2[3,5]}]$ [4]), dessen Nitrogruppen nach einander durch Amido- und Hydroxylgruppen ersetzt wurden. — Das durch Nitriren des p-Xylols entstehende Gemisch der drei *Dinitro-p-xylole* wurde aus Alkohol umkrystalli-

---

[1]) JB. f. 1864, 550; f. 1875, 690; f. 1877, 571. — [2]) Ber. 1886, 2318. — [3]) JB. f. 1847 u. 1848, 762; f. 1880, 661. — [4]) JB. f. 1885, 773 (Lellmann); dieser JB. S. 668 f. (Nölting und Geifsmann); woselbst die dort geschriebene Structurformel nur dem Sinne, nicht dem Wortlaute nach mit der obigen identisch ist.

sirt — wodurch die Hauptmenge des o-Dinitro-p-xylols in die Mutterlauge übergeht — und dann mit Schwefelammonium reducirt. Es entstand derart ein Gemisch zweier Nitramine, *p-Mononitro-p-xylidin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[2]}, -NH_{2[5]}]$, und *m-Mononitro-p-xylidin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[3]}, -NH_{2[6]}]$, welche sich durch Behandeln mit Alkohol, in welchem die erstere Verbindung schwerer löslich ist, besser aber auf Grund der Thatsache trennen lassen, dafs das p-Dinitro-p-xylol leichter als das m-Dinitroderivat durch alkoholisches Schwefelammonium reducirt wird. Man leitet daher in die heifse, alkoholisch-ammoniakalische Lösung des p- und m- Dinitro-p-xylols etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein und entzieht dem zur Trockne verdampften Reactionsproducte durch verdünnte Salzsäure das p- Nitro-p-xylidin, welches nach seinen Eigenschaften und Umwandlungsproducten mit der gleichnamigen, von Nölting, Witt und Forel[1]) dargestellten Verbindung identisch ist. Aus der heifsen alkoholischen Lösung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes krystallisirt das reine m-Dinitro-p-xylol in Nadeln aus. Dasselbe wird in alkoholischem Ammoniak gelöst und durch zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in das bereits von Fittig, Ahrens und Mattheides[2]) beschriebene *m-Mononitro-p-xylidin* (Schmelzpunkt 96°) übergeführt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure läfst sich aus diesem Körper *m-Mononitro-p-xylenol*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]}, -NO_{2[3]}, -OH_{[6]}]$, gewinnen, welches aus Petroleumäther in ledergelben Blättchen vom Schmelzpunkt 91° krystallisirt und mit dem *γ-Mononitro-p-xylenol* Olivieri's[3]) identisch ist. Aus p-Xylenolsulfosäure und Salpetersäure nach Olivieri's Vorschrift liefs sich jedoch der Mononitrokörper nicht gewinnen, sondern es entstand stets *Dinitro-p-xylenol*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$, welches aus Wasser in schönen, gelben Blättchen vom Schmelzpunkte 121° krystallisirt. — Das m-Nitro-p-xylenol wurde durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu salzsaurem *Monoamido-p-xylenol* reducirt und dieses unter Kühlung diazotirt. Die Lösung der Diazoverbindung erhitzt man zum

---

[1]) JB. f. 1885, 893. — [2]) JB. f. 1867, 695 (α-Nitroamidomethyltoluol). — [3]) JB. f. 1882, 703 (γ-Mononitro-p-xylol, Schmelzpunkt 89°).

Kochen, filtrirt, zieht mit Aether aus, concentrirt die Aetherauszüge, schüttelt dieselben mit Sodalösung durch, hebt die Aetherschicht ab und verdampft sie zur Trockne. Das *p-Xylorcin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[1,4]},=(OH)_{2[3,5]}]$, hinterbleibt dann als strahlenförmig krystallisirte Masse und wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Es siedet bei 277 bis 280° und ist allen seinen Eigenschaften und Derivaten nach mit dem *β*-Orcin von Stenhouse und Groves identisch. Nur fluorescirt es beim Erhitzen mit Chloroform und Natronlauge schön grün, während das *β*-Orcin unter gleichen Umständen keine Fluorescenz zeigt. *Tetrabrom-p-xylorcin*, $C_8H_6Br_4O_2$, entsteht durch Behandeln des p-Xylorcins mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung und krystallisirt aus Petroleumäther in großen Tafeln vom Schmelzpunkt 101°. — *Nitroso-p-xylorcin*, $C_8H_9NO_3$, läßt sich leicht durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf die wässerige Lösung des p-Xylorcins erhalten und ist mit dem *Nitroso-β-orcinol* [1]) von Stenhouse und Groves vollständig identisch. — Durch Erhitzen des p-Xylorcins mit saurem, kohlensaurem Kalium [2]) die p-Xylorcincarbonsäure herzustellen, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Dagegen entsteht die *m-Xylorcincarbonsäure*, $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$, wenn das von Pfaff [3]) dargestellte *m-Xylorcin*, $C_6H_2\equiv[=(CH_3)_{2[4,6]}, =(OH)_{2[1,3]}]$, mit 4 Thln. saurem, kohlensaurem Natrium und 5 Thln. Wasser im Rohre auf 130° erhitzt wird. Die m-Xylorcincarbonsäure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Säulen, schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 196° und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. — Das *m-Xylorcin* siedet bei 276 bis 279°. Die aus seiner Lösung in Chloroform erhaltenen Krystalle wurden von Fock krystallographisch untersucht. Krystallsystem: monosymmetrisch; $a:b:c = 1{,}7237:1:?$; $\beta = 38^{0}21'$. Beobachtete Formen: $0P$ (001) und ∞P (110); $110:1\bar{1}\bar{1} = 94^{0}14'$; $110:001 = 57^{0}54'$. Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

A. Michael und J. P. Ryder [4]) theilten einige neue Beob-

[1]) JB. f. 1880, 663. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1223 (Kostanecki). — [3]) JB. f. 1883, 922 f. — [4]) Ber. 1886, 1388.

achtungen über die Einwirkung von *Aldehyden* auf *Phenole* mit, im Anschlusse an eine frühere Arbeit von Michael und Comey[1]) über denselben Gegenstand. Aus *Benzaldehyd* und *Resorcin* läfst sich ein Harz und aus demselben eine krystallinische Verbindung erhalten. Diesen Substanzen kommt die Formel $C_{26}H_{20}O_4$ zu. — Das Harz und die Krystalle, welche sich bei der Einwirkung von viel Salzsäure auf Bittermandelöl und Pyrogallol bilden, besitzen die Formel $C_{26}H_{20}O_6$, nicht, wie Baeyer[2]) angegeben, die Formel $C_{26}H_{22}O_7$. Aus den Krystallen kann man ein *Acetylderivat*, $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$, abgeschnittene Prismen, erhalten. — *α*- und *β-Naphtol*, *Orcin*, *Phenol* und *Hydrochinon* werden durch Benzaldehyd bei Gegenwart einer Spur Salzsäure in Harze, aus denen sich jedoch keine krystallinische Isomeren gewinnen lassen, übergeführt. — Der durch Resorcin und eine Spur Salzsäure beim Kochen in einer aldehydhaltigen Flüssigkeit entstehende Niederschlag läfst sich sehr gut zum *Nachweise* von Aldehyden verwerthen. — Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von *Chloralhydrat* und *Orcin*[3]) entsteht ein in Nadeln krystallisirender *Körper*, $C_{23}H_{24}O_8$, welchem die Constitutionsformel $[(OH)_2C_6H_2(CH_3)]_3 \equiv C-CH(OH)_2$ zukommt und welcher, mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein bei 185° schmelzendes *Acetylderivat*, $[(COCH_3O)_2C_6H_2(CH_3)]_3 \equiv C-CHO$, liefert.

A. Baeyer[4]), welcher früher den Schmelzpunkt des von ihm synthetisch aus Malonsäureäther dargestellten *Phloroglucins*[5]) im Widerspruche mit den Angaben anderer Autoren[6]) zu 217° angegeben hatte, wies nach, dafs auch gewöhnliches, aus Maclurin dargestelltes Phloroglucin bei raschem Erhitzen zwischen 217 und 219° schmilzt, bei langsamem Erhitzen sinkt der Schmelzpunkt. Nach Hlasiwetz[7]) schmilzt Phloroglucin bei etwa 220°.

Im Anschlusse an Seine frühere Arbeit über die Synthese des *Phloroglucins*[8]) machte A. Baeyer[9]) eine Mittheilung über das *Trioxim des Phloroglucins*. Zur Gewinnung dieses Trioxims löst

---

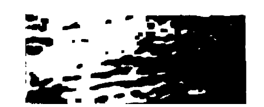
[1]) JB. f. 1883, 965. — [2]) JB. f. 1872, 391. — [3]) Siehe JB. f. 1883, 965. — [4]) Ber. 1886, 2186. — [5]) JB. f. 1885, 1347. — [6]) JB. f. 1879, 528 (Barth und Schreder); f. 1881, 990 (Tiemann und Will). — [7]) JB. f. 1855, 702. — [8]) JB. f. 1885, 1346. — [9]) Ber. 1886, 159.

man 1 Thl. Phloroglucin in 45 Thln. Wasser, setzt 1,5 Thle. salzsaures Hydroxylamin (entsprechend 3 Mol.) und 1,5 Thle. kohlensaures Kalium zu, worauf die Flüssigkeit im geschlossenen Gefäfse bei 0° im Dunkeln vier bis fünf Tage sich selbst überlassen wird. Es scheiden sich sodann schwach bräunliche, körnige Krystalle aus, welche von einem beigemengten schwarzen, amorphen Körper getrennt und dann mit Wasser vollständig ausgewaschen werden. Das Trioxim des Phloroglucins entsteht aus dem *„secundären“* Phloroglucin nach der Gleichung:

$$CH_2=[-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-] + 3\,NH_3O$$
Secundäres Phloroglucin
$$= CH_2=[-CNOH-CH_2-CNOH-CH_2-CNOH-] + 3\,H_2O.$$
Trioxim des Phloroglucins

Das *Trioxim* ist ein sandiges Krystallpulver, welches in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Chloroform und Aceton leichter löslich ist. Bei 140° färbt es sich schwarz und explodirt bei 155° mit rother Flamme. Aus seiner farblosen Lösung in Alkalien wird es durch Säuren nicht gefällt. Seine salzsaure Lösung zersetzt sich beim Stehenlassen oder schwachen Erwärmen unter Braunfärbung. — Ferner schlägt A. Baeyer vor, ein Keton, welches durch Ersatz von 2 Wasserstoffatomen in einem Kohlenwasserstoffe entsteht, ein *„Ketosubstitutionsproduct“* dieses Kohlenwasserstoffes zu nennen, also z. B. Aethylmethylketon: *α-Ketobutan*; Acetessigäther: *β-Ketobuttersäure-Aethyläther* u. s. w. Das „secundäre“ Phloroglucin würde dann: *1, 3, 5-Triketohexamethylen* oder *1, 3, 5-Triketohexahydrobenzol* heifsen. Zur Unterscheidung des Benzols vom Hexahydrobenzol wird jenes als *„tertiärer Sechsring“*, dieses als *„secundärer Sechsring“* wegen der drei- resp. zweifachen Bindung der Kohlenstoffatome bezeichnet. — Das *„tertiäre“* Phloroglucin, $CH\equiv[-C(OH)=CH-C(OH)=CH-C(OH)=]$, kann sich leicht in „secundäres“ Phloroglucin, $CH_2=[-CO-CH_2-CO-CH_2-CO-]$, umlagern [1]), sowie überhaupt Benzolderivate auch durch einfache Umlagerung in Abkömmlinge des Hexahydrobenzols übergeführt werden können.

[1]) Näheres hierüber siehe in der Originalabhandlung; vgl. auch diesen JB. S. 581.



C. Paal und C. W. Th. Schneider[1]) stellten *Pyrrolderivate* durch Einwirkung von o-Amidophenol und m-Amidobenzoësäure auf *Acetonylaceton*[2]) dar[3]). So entsteht *o-Dimethylpyrrylphenol* aus Acetonylaceton und o-Amidophenol: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + C_6H_4=[-OH,-NH_2] = 2H_2O + [-C(CH_3)=CH-CH=C(CH_3)-]=N-C\equiv[=C(OH)-CH=CH-CH=CH-]$, wenn man beide Körper zusammen in absolutem Alkohol löst, erwärmt und das Reactionsproduct in Wasser giefst. Die sich abscheidenden krystallinischen Flocken werden in Natronlauge gelöst, durch Kohlensäure das Pyrrolderivat in feinen Nädelchen gefällt und diese dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das *o-Dimethylpyrrylphenol* krystallisirt in weifsen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, es ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich. Aus seiner Lösung in concentrirter Natronlauge fällt das *Natriumsalz*, $C_6H_8N-C_6H_4ONa$, krystallinisch aus. Mit Pikrinsäure giebt die Verbindung ein *Pikrat* (rothbraune Blättchen). — Alkoholische Lösungen von Acetonylaceton und m-Amidobenzoësäure wirken auf einander beim Erwärmen unter Bildung von *m-Dimethylpyrrylbenzoësäure* ein: $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3 + C_6H_4=[-NH_2,-COOH] = 2H_2O + [-C(CH_3)=CH-CH=C(CH_3)-]=N-C\equiv[=CH-C(COOH)=CH-CH=CH-]$. Das Reactionsproduct wird in verdünnte Essigsäure gegossen und der sich ausscheidende flockige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn; sie krystallisirt in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkte 134 bis 135°. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser löslich, die Salze der Schwermetalle sind unlöslich und verschiedenartig gefärbt. — Beide Pyrrolderivate geben die für Pyrrole charakteristische *Fichtenspanreaction*[4]).

---

[1]) Ber. 1886, 558. — [2]) JB. f. 1885, 1202 f., 1633. — [3]) Vgl. JB. f. 1885, 1203; Paal: Gewinnung von Dimethylpyrrol aus Acetonylaceton und Ammoniak. — [4]) Vgl. Knorr: Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.4, diesen JB: Ketone.

Th. Liweh [1]) untersuchte das *β-Naphtol* [2]) krystallographisch. Krystallsystem: monosymmetrisch; $a : b : c = 1{,}3726 : 1 : ?$ — $\beta = 59^0 54'$. Die Krystalle sind dünn, tafelförmig durch Vorwalten der Basis $0P$ (001), zeigen ein primäres Prisma: ∞P (110) und ein positives Orthodoma. Winkel: $110 : \bar{1}10 = 80^0 12'$; $110 : 001 = 71^0 9'$.

M. Ilinski [3]) hat den früher von Ihm als *Nitrosoamidonaphtalin* [4]) beschriebenen Körper, sowie die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Aether der Nitrosonaphtole näher untersucht. — Der *α-Nitroso-β-naphtol-Aethyläther*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}, =O_{[\beta]}]$, gelbe, seideglänzende Nadeln, entsteht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die alkoholisch-ätherische Lösung von trockenem Nitroso-β-naphtolsilber. Alkali verwandelt den Aether in eine amorphe, graue Substanz, welche wie der Aether selbst zusammengesetzt und vielleicht ein Polymeres desselben ist. Erwärmt man gleiche Theile von α-Nitroso-β-naphtol-Aethyläther und salzsaurem Hydroxylamin mit 80 procentigem Alkohol und setzt dann Wasser hinzu, so scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche abfiltrirt, in Kalilauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können. Es entsteht so *o-Naphtalindioxim-α-Aethyläther*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}, =NOH_{[\beta]}]$, welcher in derben, grüngelben Nadeln vom Schmelzpunkte 153° krystallisirt, in verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und Benzol ziemlich schwer löslich, in Wasser und Petroleumäther unlöslich ist. — Kocht man die alkalische Lösung des Körpers, so scheidet sich das Goldschmidt'sche Anhydrid, $C_{10}H_6N_2O$ [5]), aus. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOC_2H_{5[\alpha]}, =NOK_{[\beta]}]$, wird aus der alkoholischen Lösung des Aethers durch alkoholisches Kali in derben, braunen Nadeln ausgefällt. — Auf den isomeren *β-Nitroso-α-naphtol-Aethyläther* wirkt salzsaures Hydroxylamin beim Kochen in alkoholischer Lösung nur schwer ein; neben unverändertem Aether liefs sich nur das Goldschmidt'sche Anhydrid nachweisen. — Zur Gewinnung von *o-Naphtalin-α-oxim-*

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 249. — [2]) Vgl. JB. f. 1870, 4 (Groth). — [3]) Ber. 1886, 340. — [4]) JB. f. 1884, 1011 f. — [5]) JB. f. 1884, 968.

β-imid, $C_{10}H_6 \equiv [=NOH_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$, wird Nitroso-*β*-naphtol mit 10procentigem, wässerigem Ammoniak unter Luftabschlufs im Wasserbade zum. Sieden erhitzt. Die sich ausscheidenden grünen Nadeln werden abgesaugt, mit Ammoniak gewaschen, in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat unter Kühlung mit Ammoniak gefällt. Die Base fällt dann in krystallinischen, grünen Flocken aus, welche aus verdünntem Alkohol in grünen Nadeln vom Schmelzpunkte 150 bis 152° anschiefsen und in den üblichen Lösungsmitteln — aufser Ligroïn — beim Erwärmen leicht löslich sind. Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Säure. Die purpurroth gefärbten Lösungen ihrer Alkalisalze werden beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der grünen Base zersetzt. Das *salzsaure Salz*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH . HCl]$, gelbe Blättchen, bildet sich durch Zusatz von Aethylalkohol, welcher mit rauchender Salzsäure angesäuert ist, zu der Lösung der Base in Amylalkohol und Fällen mit Aether. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich beim Stehen oder Aufkochen unter Bildung von *Nitroso-β-naphtol.* Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich das *salzsaure o-Naphtalin-α-oxim-β-imid-Platinchlorid*, $[C_{10}H_6(NOH)(NH.HCl)]_2.PtCl_4.H_2O$, in gelborangefarbigen Nadeln aus. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether rothe, kreuzförmig verwachsene Prismen des *wasserfreien Salzes* gefällt. Das *salpetersaure Salz*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH.HNO_3]$, entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes in schönen, grofsen Tafeln. *o-Naphtalin-α-oxim-β-imid-Kalium*, $C_{10}H_6 \equiv [=NOK_{[\alpha]}, =NH_{[\beta]}]$, läfst sich erhalten, wenn man Naphtalinoximimid in Alkohol löst, vorsichtig mit alkoholischem Kali bis zum Eintreten einer purpurrothen Färbung versetzt und dann mit Aether fällt. Das Salz bildet ein dunkelrothes Pulver, welches sich in absolutem Alkohol unzersetzt löst, gegen Feuchtigkeit aber sehr empfindlich ist und sich an der Luft unter Rückbildung der grünen Base zersetzt. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die alkoholische Lösung von Naphtalinoximimid entsteht das bereits

von Goldschmidt[1]) dargestellte *Diisonitrosonaphtalindihydrür* (*o-Naphtalindioxim*), $C_{10}H_6 \equiv [(=NOH)_2]$. — Behandelt man die alkoholische Lösung des neutralen salzsauren Naphtalinoximimids mit salpetrigsaurem Kalium, so scheiden sich nach dem Aufkochen gelbe Krystalle eines *Kaliumsalzes* von der Formel $C_{10}H_6 \equiv [=NOK_{[\alpha]}, =N(NO)_{[\beta]}]$ aus. Die dem Salze zu Grunde liegende Nitrososäure darzustellen, gelang nicht. Durch unterbromigsaures Alkali oder Ferricyankalium wird das Naphtalinoximimid glatt zu *o-Naphtalindioxim-Anhydrid*, $C_{10}H_6N_2O$ (Goldschmidt'sches Anhydrid[2]), oxydirt. — Leitet man Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte salzsaure Lösung des Naphtalinoximimids, so wird dieses zu einer Base reducirt, welche in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkte 92 bis 95° krystallisirt und vielleicht als ein *Naphtylendiimid* aufzufassen ist. — Nach dem Ergebnisse der Untersuchung mufs für das früher[3]) als *Nitrosoamidonaphtalin* bezeichnete Ammoniakderivat des Nitroso-β-naphtols die Formel $C_{10}H_6 \equiv [=NOH, =NH]$ angenommen und dieses demnach *o-Naphtalin-α-oxim-β-imid* genannt werden. Da also aus einem Nitrosonaphtol sich eine Imidoximverbindung gebildet hatte, so ist hierdurch die Chinonoximformel der *Nitrosonaphtole* bewiesen.

E. L. Cahn[4]) stellte — entsprechend der von Seuberlich[5]) durchgeführten Condensation von Benzoësäure und Gallussäure zu Anthragallol — *Methylanthragallole* dar, indem Er die drei *Toluylsäuren* mit Gallussäure condensirte. Aufser Rufigallussäure können sich in diesem Falle vier isomere Methylanthragallole bilden, nämlich je ein Isomeres aus o- und p-Toluylsäure und Gallussäure und zwei Isomere aus m-Toluylsäure und Gallussäure[6]). — Die vier Methylanthragallole sind unter sich und dem

---

[1]) JB. f. 1884, 970. — [2]) JB. f. 1884, 968, 970. — [3]) JB. f. 1884, 1011 f. — [4]) Ber. 1886, 2333. — [5]) JB. f. 1877, 807; vgl. auch JB. f. 1885, 1290. — [6]) Die Stellung des Methyls in den nachstehend beschriebenen Verbindungen ist aus dem Anthrachinonschema

```
      1   CO   1'
  2 /\  /\  /\ 2'
   |  ||  ||  |
  3 \/  \/  \/ 3'
      4   CO   4'
```

zu ersehen.

Anthragallol sehr ähnlich; sie sind in Alkohol leicht löslich, lösen sich in concentrirtem Alkali mit grüner, in verdünntem Alkali mit violetter, in heifsem Ammoniak mit schön blauer Farbe. Die rothen Lösungen des Anthragallols und der Methylanthragallole in concentrirter Schwefelsäure zeigen fast dieselben Absorptionsstreifen. Durch eine Spur Salpetersäure werden diese Lösungen grün gefärbt, durch mehr Salpetersäure entfärbt. — *1-Methylanthragallol*, $C_6H_3(CH_3)=(CO)_2=C_6H(OH)_3$, entsteht durch 12- bis 15stündiges Erhitzen von 3 Thln. o-Toluylsäure und 2 Thln. Gallussäure auf schliefslich 130 bis 135° und fällt aus Alkohol in goldgelben Flocken aus. Es sublimirt in orangerothen, langen Nadeln, schmilzt bei 297 bis 298° und ist in heifsem Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol schwer löslich. Von heifsem Wasser wird es ziemlich reichlich mit weinrother Farbe aufgenommen, beim Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether geht es mit gelber Farbe in diesen über, Säuren fällen es aus der wässerigen Lösung in eigelben Flocken. *Triacetyl-1-methylanthragallol*, $C_6H_3(CH_3)=(CO)_2=C_6H(C_2H_3O_2)_3$, durch Acetyliren der vorigen Verbindung und Umkrystallisiren aus Eisessig gewonnen, bildet hellschwefelgelbe, mikroskopische Täfelchen vom Schmelzpunkte 208 bis 210° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich. — *3-Methylanthragallol* entsteht entsprechend seinem eben beschriebenen Isomeren, welchem es vollkommen gleicht, aus p-Toluylsäure und Gallussäure. Es schmilzt bei etwa 275° und sublimirt in orangerothen, baumförmig verwachsenen Nädelchen. Das *Triacetyl-3-methylanthragallol* krystallisirt aus Eisessig in kleinen, gelben, goldglänzenden Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 203 bis 208°. — *2-Methylanthragallol* und *4-Methylanthragallol* erhält man gleichzeitig aus m-Toluylsäure und Gallussäure als ein ziegelrothes Aggregat mikroskopischer Nadeln. Die — äufserst schwierige — Trennung der beiden Isomeren kann durch häufige fractionirte Krystallisation ihrer Acetylverbindungen aus mit Eisessig angesäuertem Alkohol bewerkstelligt werden. Die getrennten Acetylverbindungen werden dann mit Schwefelsäure zersetzt und die Farbstoffe aus Alkohol umkrystallisirt. Das eine dieser Methyl-

anthragallole schmilzt bei 312 bis 313°, sein Acetylderivat (Nadeln) bei 188 bis 190°. Das andere schmilzt bei 235 bis 240° und seine Acetylverbindung (kleine Prismen) bei 217 bis 218°.

Aldehyde; Ketone; Campher; Chinone.

Diese Capitel müssen leider abermals, aus den schon im vorigen Jahre [1]) angegebenen Gründen, nachgetragen werden. Jedoch ist nach Möglichkeit dafür gesorgt, dafs derartige Verschiebungen in Zukunft nicht mehr stattfinden. *F.*

Säuren der Fettreihe *).

L. Th. Reicher [2]) hat weitere Versuche über die *Geschwindigkeit der Verseifung* [3]) mitgetheilt. Er fand, dafs das Verhältnifs der Verseifungsgeschwindigkeit k_1/k bei der Einwirkung von Natron und Baryt auf denselben *Ester* keine einfache Beziehung zeigt und dafs die Verseifung sowohl von der Natur der Basen wie der Ester abhängt. Ferner wurde der Einflufs der Temperatur auf die Verseifungsgeschwindigkeit bei Essigsäureäthyläther und Natron studirt und die Beziehung zwischen Temperatur und Verseifungsgeschwindigkeit durch eine Formel ausgedrückt.

Ueber die Abhandlung von Hanriot [4]) *„Die Zersetzung der Säuren der Fettreihe in der Hitze“* wurde schon berichtet [5]).

A. P. N. Franchimont [6]) hat das Studium der Einwirkung der *Salpetersäure* auf die *zweibasischen Säuren* fortgesetzt [7]). *Methylmalonsäure* wurde in kleinen Portionen von 0,2 g täglich etwa

---

*) Bearbeitet von Dr. Hotter.

[1]) JB. f. 1885, 1311. — [2]) Ann. Chem. 232, 103. Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 51 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1885, 1312. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 79. — [5]) JB. f. 1885, 1313. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 281. — [7]) JB. f. 1885, 1316.

zwei Monate lang in eine gröfsere Menge Salpetersäure mit der Vorsicht eingetragen, dafs keine Wärmeentwickelung auftrat. Wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, sodann neutralisirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht *Trinitroäthan*, welches, durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt, den Schmelzpunkt 55 bis 56° zeigte, in denselben über. Dasselbe ist aufserordentlich leicht flüchtig und greift den Organismus sehr an. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde destillirt und liefs sich im Destillate *Essigsäure* mittelst ihres Silbersalzes nachweisen. — Ferner wurde noch das Verhalten der *Allylmalonsäure* gegen Salpetersäure studirt.

Fr. Iwig und O. Hecht [1]) untersuchten die Producte der *trockenen Destillation* einiger *fettsauren Silbersalze*. Die Destillation des *Silberacetats* wurde aus einer im Paraffinbade stehenden Retorte ausgeführt. Die Zersetzung begann bei 210° und war bei 240° im vollen Gange. Da aber zur Vollendung derselben eine höhere Temperatur nöthig war, so wurden die weiteren Destillationen im Sandbade vorgenommen. Das Destillat bestand aus unreiner Essigsäure, der Rückstand in der Retorte aus einem Gemenge von Silber und Kohle. Der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes wurde im Mittel zu 3,2 Proc. gefunden, während sich nach der unten folgenden Zersetzungsgleichung 2,7 Proc. berechnen. Unter den gasförmigen Zersetzungsproducten konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden, so dafs also die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung $4\,CH_3CO_2Ag = 3\,CH_3CO_2H + CO_2 + C + 4\,Ag$ verläuft. Die Zersetzung des *buttersauren Silberoxydes* verläuft weniger glatt. Als flüchtige Producte der Destillation konnten nur *Normalbuttersäure* und Kohlensäure nachgewiesen werden. Der neben Silber verbleibende Rückstand besteht nicht aus reinem Kohlenstoff, sondern enthält auch eine kleine Menge von theerigen Bestandtheilen. Die Zersetzung entspricht der Hauptsache nach folgender Gleichung: $8\,C_4H_7O_2Ag = 7\,C_4H_8O_2 + CO_2 + 3\,C + 8\,Ag$. Die Reaction ist nicht ganz einheitlich, was sowohl aus der Beschaffenheit des

---

[1]) Ber. 1886, 238.

Rückstandes, als auch aus der Unreinheit der überdestillirten Buttersäure hervorgeht.

H. Baubigny[1]) fand, dafs durch die Einwirkung von *Säureamiden* auf Alkohole und Phenole[2]) erstere in *Amine* übergehen. Der von Seifert[3]) beobachtete Uebergang von Amiden in Amine durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Säureamide ist nur ein specieller Fall der von Ihm und Calm[2]) studirten Reaction. Bei der Bildung von *Aethylanilin* aus *Acetanilid* und Natriumäthylat entsteht zunächst Natriumacetanilid und Alkohol und diese wirken dann ein; auch aus Aethylalkohol und Acetanilid entsteht bei 200° Aethylanilin.

Berthelot und André[4]) theilten einige Versuche über die Einwirkung von Salzsäure, Magnesia, Aetznatron und Wasser auf *Harnstoff*, *Asparagin* und *Oxamid* in sehr verdünnten Lösungen mit, bei welchen das frei gewordene Ammoniak bestimmt wurde. Es zeigte sich, dafs Harnstoff leichter durch Säuren, Asparagin leichter durch Basen zersetzt wird. Die bei den meisten Versuchen ins Spiel kommenden Quantitäten Ammoniak sind übrigens so minimale, dafs manche der allgemeinen Schlufsfolgerungen recht gewagt erscheinen (*H.*).

R. Stephan[5]) hat gefunden, dafs die Methode von Tiemann und Friedländer[6]), sowie Tiemann und Piest[7]) zur Darstellung *substituirter Amidosäuren* aus den Cyanhydrinen der aromatischen Aldehyde auch in der *Fettreihe* anwendbar ist. *α-Anilidopropionitril*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CN$, wird dargestellt, indem man Acetaldehydcyanhydrin (gewonnen durch Digestion von käuflichem Aldehyd mit 1 Mol. Blausäure in verschlossenen Flaschen im Wasserbade) mit 1 Mol. Anilin 4 bis 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Es schmilzt bei 92°. In kochendem Wasser löst es sich unter theilweiser Zersetung in seine Componenten. Heifse Salzsäure nimmt es ziemlich reichlich auf; beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 86° schmelzen und

---

[1]) Compt. rend. 103, 149. — [2]) Calm, JB. f. 1881, 567. — [3]) JB. f. 1885, 1449. — [4]) Compt. rend. 103, 1051. — [5]) Chem. Centr. 1886, 470. — [6]) JB. f. 1881, 792. — [7]) Daselbst 793.

durch Wasser unter Abscheidung des Nitrils zersetzt werden, daher als salzsaures Nitril zu betrachten sind [1]) (ebenso verhält sich das Nitril gegen verdünnte Schwefelsäure). Dagegen läfst sich das Nitril weder durch Salzsäure noch durch Kalilauge in die entsprechende Säure überführen. Die Umwandlung desselben in *α-Anilidopropionamid*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CONH_2$, erfolgt durch Behandlung mit concentrirter oder mit $^1/_{10}$ Vol. Wasser versetzter Schwefelsäure. Das Amid schmilzt bei 140 bis 141°. Es wird durch Kochen oder längeres Stehen mit concentrirter Salzsäure in *α-Anilidopropionsäure*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)COOH$, übergeführt, welche bei 163° schmilzt und unzersetzt sublimirt, durch Kochen mit Kalilauge sich dagegen unter Abspaltung von Ammoniak und Anilin zersetzt. Brom führt das obige Nitril in *α-Anilidotribrompropionitril*, $CH_3-CH(NHC_6H_2Br_3)CN$, über, welches gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 130° bildet. In analoger Weise wurden die nachstehenden Verbindungen erhalten. *α-p-Toluidopropionitril*, $CH_3-CH(NHC_7H_7)CN$, schmilzt bei 82°, *α-p-Toluidopropionamid*, $CH_3-CH(NHC_7H_7)CONH_2$, bei 145°, *α-p-Toluidopropionsäure* bei 152°; letztere zieht leicht Feuchtigkeit an und färbt sich dabei gelblich. *α-o-Toluidopropionitril* schmilzt bei 72 bis 73°, *α-o-Toluidopropionamid* bei 125°, *α-o-Toluidopropionsäure*, aus wässeriger Lösung abgeschieden, bei 123°, aus alkoholischer bei 116°; mit der Erniedrigung des Schmelzpunktes ist eine Bräunung der nadelförmigen Krystalle verbunden. Sie ist nicht sublimirbar. *α-p-Toluidodibrompropionitril*, $CH_3-CH(NHC_6H_2Br_2CH_3)CN$, schmilzt bei 117°, *α-o-Toluidodibrompropionitril* bei 105°.

W. H. Perkin [2]) berichtete über die *Bildung* von *Säuren* bei der Einwirkung von Anhydriden und Salzen auf *Aldehyde* und über die *Bildung* von *Ketonen* aus den Verbindungen von Anhydriden mit Salzen. Er hält Seine [3]) Ansicht, dafs bei der Bildung der *Zimmtsäure* und ihrer Homologen aus Benzaldehyd, Säureanhydrid und Salz die Condensation zwischen Aldehyd und Anhydrid und nicht,

[1]) Die salzsauren Lösungen dieses und der folgenden Nitrile geben mit alkoholischem Platinchlorid schön goldgelbe Krystallblättchen, welche durch Wasser zersetzt werden. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 317. — [3]) JB. f. 1877, 789 f.

wie R. Fittig [1]) annimmt, zwischen Aldehyd und Salz stattfindet, aufrecht. Es entstehen nämlich beim Erhitzen von Benzaldehyd, *Isobuttersäureanhydrid* und Natriumacetat auf 170° Kohlensäure und *Butenylbenzol*. Wäre zwischen Aldehyd und Salz eine Condensation eingetreten, so müfste keine Kohlensäure, wohl aber Zimmtsäure auftreten. Ebenso entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und *Natriumisobutyrat* nur sehr wenig Kohlensäure, aber viel Zimmtsäure. Dafs Fittig bei letzterer Reaction keine Zimmtsäure erhalten hatte, lag daran, dafs Er bei Temperaturen unter 100° arbeitete, bei welcher Temperatur sich nur Phenyloxypivalinsäure bildet. Mit der Ansicht Perkin's stimmt auch das Resultat, dafs man viel *Phenyloxypivalinsäure* erhält, wenn man Isobuttersäureanhydrid und Natriumacetat, dagegen nur wenig, wenn man Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat einwirken läfst, vollkommen überein. Wird Natriumacetat mit *Essigsäure-* resp. *Buttersäureanhydrid* bis auf 200° erhitzt, so entsteht Kohlensäure, Natriumacetat und *Aceton* resp. Kohlensäure, Natriumbutyrat und *Methylpropylketon*. Man kann annehmen, dafs bei der Einwirkung von Säureanhydrid auf Natriumacetat eine Verbindung entsteht, welche später in Kohlensäure, Natriumsalz und Keton zerfällt.

A. Michael [2]) berichtete über den Zusammenhang zwischen *Anilidbildung* und der *Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren*. Bringt man *Monobromcitraconsäure* mit Anilin im Aequivalentverhältnifs zusammen, so scheidet sich das *saure Anilinsalz* in kleinen, weifsen Täfelchen vom Schmelzpunkt 120° aus. Das Salz ist nicht sehr beständig, indem es sich beim Stehen mit Wasser und noch viel schneller beim Kochen mit Wasser in das *saure Anilid*, $C_3H_3Br(CONHC_6H_5)CO_2H$, grofse prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 145°, verwandelt. Eine verdünnte Lösung von *Maleïnsäure* löst Anilin in der Kälte auf und beim Kochen dieser Lösung scheidet sich das *Anilid der Maleïnsäure*, $C_2H_2(CONHC_6H_5)_2$, in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° aus. Die *Fumarsäure*, in ähnlicher

[1]) JB. f. 1885, 1322. — [2]) Ber. 1886, 1372 und 1377.

Weise behandelt, läfst sich stundenlang kochen, ohne Zersetzung zu erleiden. Dieser Unterschied zwischen den beiden Säuren findet sich auch bei allen ihren Derivaten. Bringt man *Monobrommaleïnsäure* in concentrirter wässeriger Lösung mit Anilin in molekularem Verhältnifs zusammen, so scheidet sich das *saure Anilinsalz* in Tafeln vom Schmelzpunkt 128 bis 128,5° aus. Läfst man nun die wässerige Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man das *saure Anilid der Phenylamidomaleïnsäure*, $C_6H_5NH-C(CONHC_6H_5)=CH-CO_2H$, eine krystallinische, bei 176° schmelzende, in Salzsäure unlösliche Verbindung. Kocht man die wässerige Lösung des sauren Anilinsalzes und setzt nach ¼stündigem Erhitzen noch 1 Mol. Anilin hinzu, so scheidet sich beim weiteren Erhitzen ein Gemisch von Anilid und dem *Anil der Phenylamidomaleïnsäure*, $C_6H_5NH-\overline{C=CHCO-NC_6H_5-CO}$, aus. Man trennt beide Substanzen durch Auskochen mit Wasser, worin das saure Anilid löslich ist. Das Anil bildet hellgelbe, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Es löst sich beim mehrtägigen Stehen in Alkalien, wobei es in die Säure übergeht. *Monobromfumarsäure* liefert ebenfalls ein *saures Anilinsalz*, das bei 153 bis 154° schmilzt und in Salzsäure leicht, in Wasser viel unlöslicher als das entsprechende Salz der Brommaleïnsäure ist. Die wässerige Lösung dieses Salzes erleidet beim Stehen keine Veränderung. Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Monochlorfumarsäure*. Ihr *saures Anilinsalz* bildet in Wasser schwer lösliche, bei 178° schmelzende Prismen. Werden die beiden Anilinsalze der Brom- und Chlorfumarsäure unter Zusatz von Anilin gekocht, so erhält man die nämlichen halogenfreien Verbindungen wie bei der Maleïnsäure. Es findet somit ein Uebergang einer Fumarsäureverbindung in das Maleïnsäurederivat statt. Um zu ermitteln, ob eine zu untersuchende Säure der Maleïn- oder Fumarsäurereihe angehört, hat man nur eine geringe Quantität der Säure mit Anilin zu sättigen, alsdann die gleiche Menge der Säure zuzusetzen und die Lösung entweder einige Tage sich selbst zu überlassen oder zu kochen. Erhält man dann einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag,

so hat man es mit einer zur Maleïnsäurereihe gehörenden Säure zu thun. Erhitzt man äquivalente Mengen *Aconitsäure* und Anilin zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten zuerst ein öliges Product, dann später das *Dianilid der Aconitsäure* [1]) aus. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in strohgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 215 bis 217°. Kocht man eine wässerige Lösung des sauren Anilinsalzes der Acetylendicarbonsäure, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein weifser Niederschlag.

Derselbe und G. M. Palmer [2]) haben die Untersuchung über *Anilidbildung* weiter verfolgt. Versetzt man eine 10procentige Lösung von *Maleïnsäure* mit genügend Anilin, um das saure Salz zu bilden, und überläfst die Lösung einige Tage sich selbst, so scheidet sich *Maleïnanilsäure*, $C_2H_2=(CONHC_6H_5)CO_2H$, in bei 207° schmelzenden Prismen aus. Die *Citraconsäure* bildet beim Kochen mit Anilin das bei 98° schmelzende *Anil*; beim Stehenlassen der wässerigen Lösung ihres sauren Anilinsalzes erhält man *Citraconanilsäure* in grofsen, rhombischen Prismen vom Schmelzpunkte 175°. Ein ganz ähnliches Resultat erhält man beim Stehenlassen oder Kochen einer wässerigen Lösung des sauren itaconsauren Anilins. Die erhaltene *Itaconanilsäure* stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Gottlieb [3]) erhaltenen Verbindung überein. *Phtalsäure* mit Anilin zusammengebracht, liefert das saure Anilinsalz, welches, in wässeriger Lösung gekocht, *Phtalanil* in bei 203° schmelzenden Prismen ausscheidet. *Iso-* und *Terephtalsäure*, mit Wasser und Anilin im Aequivalentverhältnifs erhitzt, bleiben ganz unverändert und bilden kein Anilinsalz. Man kann also die Phtalsäure von ihren Isomeren durch die Anilinprobe leicht unterscheiden. — A. Michael [4]) hat an die vorstehenden Versuche über Anilidbildung theoretische Betrachtungen über die *Isomerie* in der *Fettreihe* geknüpft. Er zieht daraus den Schlufs, dafs jede ungesättigte Fettsäure der Maleïnsäurereihe, welche ein Anilid liefert, eine der Maleïnsäure analoge Verbindung ist. Der *Itaconsäure* käme die Meilly'sche Formel [5])

---

[1]) JB. f. 1852, 469; f. 1856, 457. — [2]) Ber. 1886, 1375. — [3]) JB. f. 1851, 394. — [4]) Ber. 1886, 1381.— [5]) JB. f. 1874, 610.

$CH_2{=}C(CO_2H){-}CH_2{-}CO_2H$, der *Citracon-* und *Mesaconsäure* die folgende Constitutionsformel $CH_3{-}C(CO_2H){=}CH{-}CO_2H$ zu. Er schlägt vor, bei ähnlichen Isomerieverhältnissen, wobei eine Substanz beim Erhitzen in das beständigere Isomere übergeht, die erstere (sic!) Verbindung dadurch zu bezeichnen, daſs man *Allo* dem Namen der beständigeren Verbindung vorsetzt. Fumarsäure, Isocrotonsäure wären als Allomaleïn- resp. Allocrotonsäure zu bezeichnen.

J. M. Lovén [1]) hat die Untersuchung über die *Sulfoderivate* der *Fettsäuren* [2]) fortgesetzt. 2 Mol. α-Brombuttersäureäthyläther [3]) wurden mit 1 Mol. Kaliumsulfhydrat und Kalihydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, der erhaltene Thiodibuttersäureäther mit alkoholischem Kali verseift und aus dem Baryumsalz durch verdünnte Schwefelsäure die freie *α-Thiodibuttersäure*, $S(C_3H_6CO_2H)_2$, gewonnen. Die Säure bildet seideglänzende, halbkugelförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 105° und ist in heiſsem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}SO_4Ba$, ist eine strahlig-krystallinische, wasserfreie Masse. Wird das Natriumsalz der Thiodibuttersäure mit der gleichen Menge Kaliumpermanganat (1 procentige Lösung) oxydirt, so geht die Säure in *Sulfondibuttersäure*, $SO_2(C_3H_6CO_2H)_2$, über, welche in quadratischen Octaëdern vom Schmelzpunkt 152° krystallisirt. Wird der Isobuttersäureäthyläther in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumsulfid in Reaction gebracht, so erhält man *Thiodiisobuttersäure* (*Thiodiacetonsäure*), $S[-C(CH_3)_2CO_2H]_2 . H_2O$. Die Säure krystallisirt in groſsen Tafeln oder Prismen, welche in heiſsem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Schon unter 100° fängt die Säure an, zu sublimiren. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}SO_4Ba . 2H_2O$, bildet in kaltem und heiſsem Wasser fast unlösliche Nadeln. Kaliumpermanganat oxydirt die Säure in alkalischer Lösung zu *Sulfondiisobuttersäure*, $SO_2[-C(CH_3)_2CO_2H]_2$, welche in glänzenden Blättchen erhalten wird und mit der aus Sulfondiëssigsäure [4]) dargestellten Säure

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 101. — [2]) JB. f. 1884, 1090. — [3]) JB. f. 1874, 591. — [4]) JB. f. 1884, 1090.

identisch ist. Das Baryumsalz, $C_8H_{12}SO_6Ba . 3 H_2O$, krystallisirt in büschelförmigen, schwer löslichen Nadeln. Als Nebenproduct bei der Darstellung der Thiodiacetonsäure erhält man *Thioacetonsäure-Aethyläther* nach der Gleichung $(CH_3)_2=CBr-CO_2C_2H_5 + KSH = (CH_3)_2=C(SH)-CO_2C_2H_5 + KBr$. Wird die ätherische Lösung dieses Aethers mit Kupfersulfat geschüttelt, so scheidet sich die unlösliche *Kupferverbindung* $(CH_3)_2=C(SCu)-CO_2C_2H_5$ [1]) aus und in der Lösung verbleibt *Dithiodiisobuttersäure-Aethyläther*, welcher mit alkoholischem Kali verseift die freie *Dithiodiisobuttersäure*, $S_2[(CH_3)_2=C(CO_2H)-]_2$, in dünnen, silberglänzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen Blättchen liefert. Bromisovaleriansäureäther giebt mit Kaliumsulfid die *Thiodiisovaleriansäure*, $S(C_4H_8CO_2H)_2$, welche aus heifsem Wasser sich zunächst als Oel, dann in kleinen, glänzenden Krystallen ausscheidet. Erhitzt man ein Gemenge von Sulfondiëssigäther (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Isopropyljodid (2 Mol.) einige Stunden auf 120°, so erhält man *Sulfondiisovaleriansäure-Aethyläther*, welcher dann durch Verseifung die freie *Sulfondiisovaleriansäure*, $SO_2(C_4H_8CO_2H)_2$, als nicht krystallisirendes Oel liefert. Das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{16}SO_6Ba . 7 H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in sternförmig gruppirten, seidenglänzenden Nadeln. Dieselbe Säure erhält man auch durch Oxydation der Thiodiisovaleriansäure.

A. Michael [2]) untersuchte die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf die *Aether organischer Säuren*. Durch Erhitzen von *Phenylacetat* und Phosphorchlorid in äquivalenten Mengen am Rückflufskühler, Eintragen des Reactionsproductes in Wasser und Uebertreiben des erhaltenen Oeles im Wasserdampfstrome erhält man *Trichlorphenoxyäthylen*, $CCl_2=CCl-OC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 25,5°. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung $CH_3-CO_2C_6H_5 + 3 PCl_5 = CCl_2=CCl-OC_6H_5 + POCl_3 + 2 PCl_3 + 3 HCl$. Derselbe Körper wird auch bei der Einwirkung von *Kaliumphenylat* auf Perchloräthylen erhalten. Aus m-Phenylenacetat und Phosphorchlorid entsteht das in Prismen krystallisirende,

1) Lovén giebt der Verbindung unbedenklich diese Formel, obwohl sie nach der Analyse nicht 1 Aeq., sondern 1 Atom Kupfer enthält. — 2) Ber. 1886, 845.

bei 53 bis 54° schmelzende *m-Phenylenoxytrichloräthylen*, $C_6H_4=(-OCCl=CCl_2)_2$. Der Essigester des *Hydrochinons* liefert eine dem Asbest täuschend ähnlich sehende *Verbindung* $C_6H_4=(O_2)=CCl-CCl_2H$. Aus *Phenylpropionat* bildet sich eine bei 114 bis 118° (im Vacuum) siedende *Verbindung*: $C_2H_3Cl=CClOC_6H_5$. Die Versuche mit Phenylsuccinat lieferten den Beweis, dafs Phosphorpentachlorid den Sauerstoff des Carbonyls der Säureäther durch Chlor ersetzen kann unter gleichzeitiger Chlorirung des Aethers.

R. Escales und E. Baumann [1]) beschreiben eine Reihe von Verbindungen des *Phenylmercaptans* mit *Ketonsäuren*. Die *α-Dithiophenylpropionsäure* [2]) wurde in gröfserer Ausbeute durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemenge von 3 Mol. Phenylmercaptan und 2 Mol. Brenztraubensäure erhalten. Sie krystallisirt in sternförmig vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 116 bis 117°. Dieselbe Säure gewinnt man auch durch Erhitzen von *α-Thiophenyl-α-oxypropionsäure* auf Wasserbadtemperatur oder Behandlung der letzteren Säure mit Wasser entziehenden Mitteln, wie wasserfreier Blausäure bei 100°. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in wässeriger Lösung oder von Zinn und Salzsäure auf die in Alkohol gelöste Säure erfolgt sehr leicht Abspaltung von Phenylmercaptan. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{13}S_2O_2Na$, krystallisirt aus concentrirter Lösung in blumenkohlartigen Massen. Der *Aethyläther* ist ein in Wasser untersinkendes Oel und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Das *Amid*, $C_{15}H_{13}S_2O(NH_2)$, krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 92 bis 93°. Bei der Behandlung des Additionsproductes von Phenylmercaptan mit Benzoylameisensäure [3]) mit trockenem Chlorwasserstoff entsteht *Dithiophenylphenylessigsäure*, $(C_6H_5S)_2=C=(C_6H_5, CO_2H)$, vom Schmelzpunkt 143°. Die Säure ist nicht löslich in Wasser, schwer in Benzol und Petroleumäther, leicht in Aether, Weingeist, Chloroform und Eisessig. Aus Benzol krystallisirt sie mit $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, welches bei 100° entweicht. Die Säure ist beständig gegen Säuren und Alkalien; ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht, in

---

[1]) Ber. 1886, 1787. — [2]) JB. f. 1885, 1342. — [3]) JB. f. 1885, 1341.

überschüssigem Alkali unlöslich. Das *Kaliumsalz*, $(C_{20}H_{15}S_2O_2K)_2 . 3H_2O$, krystallisirt in harten Krusten, welche bei 100° ihr Wasser verlieren. Acetessigester giebt mit Mercaptanen kein Additionsproduct. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Mischung von Phenylmercaptan (2 Mol.) und *Acetessigester* (1 Mol.), so tritt die Reaction unter Wasserabscheidung ein. Es ist zweckmäfsig, die Temperatur nicht über 60 bis 70° steigen zu lassen. Man stellt die Mischung 1/4 Stunde lang hin, wäscht das bald erstarrende Reactionsproduct mit Sodalösung und krystallisirt den erhaltenen *β-Dithiophenylbuttersäure-Aethyläther*, $(C_6H_5S)_2{=}C{=}(CH_3, CH_2{-}CO_2C_2H_5)$, aus Weingeist um. Der Aether stellt, aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen vor, welche bei 57 bis 58° schmelzen. Aus Petroleumäther krystallisirt er in durchsichtigen, langen Prismen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther und Eisessig und schwer löslich in kaltem Weingeist. Der Ester ist nicht flüchtig; er giebt, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, eine kirschrothe Färbung und wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert. *β-Thiophenylcrotonsäure*, $CH_3-C(SC_6H_5)=CH-CO_2H$, wird durch Erwärmung einer alkoholischen Lösung des Esters (10 Thle. auf 50 Thle. Alkohol) mit 50 Thln. verdünnter Natronlauge (10 procentiger), bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser kein Oel mehr abscheidet, erhalten. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung $C_{18}H_{20}S_2O_2 + H_2O = C_2H_6O + C_6H_6S + C_{10}H_{10}SO_2$. Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Esters. Die Säure krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen Tafeln; sie schmilzt bei 176 bis 177° unter Kohlensäureentwickelung und ist unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Benzol; Petroleumäther, kaltem Weingeist (in 50 Thln.), sehr leicht in heifsem Weingeist löslich. Wasser nimmt die Alkalisalze leicht auf und aus ihrer Lösung fällt Kohlensäure die freie Säure aus. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_9SO_2)_2Ba . 2H_2O$, krystallisirt in seidenglänzenden, schwer löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9SO_2Ag$, ist amorph. Die Säure giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe Färbung, beim

Kochen mit Kalilauge Mercaptan und etwas Aceton. Mit Brom bildet sie unter Kohlensäureabspaltung eine indifferente *Bromverbindung.* Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *Thiophenylpropylen*, $C_6H_5S-C_3H_5$, ein bei 206 bis 210° siedendes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Dieselbe β-Thiophenylcrotonsäure wurde auch beim Erhitzen der *β-Monochlorisocrotonsäure* (Schmelzpunkt 59,5°) mit Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung erhalten. Die *β-Monochlorcrotonsäure* (Schmelzpunkt 94°) liefert unter denselben Umständen eine geringe Menge einer niedriger schmelzenden Säure, welche sonst grofse Aehnlichkeit mit der β-Thiophenylcrotonsäure zeigt. *Lävulinsäure* giebt kein Additionsproduct mit Phenylmercaptan, wohl aber tritt bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf ein solches Gemenge Reaction ein. Die dabei erhaltene *γ-Dithiophenylvaleriansäure*, $(C_6H_5S)_2=C=(CH_3)(CH_2-CH_2CO_2H)$, krystallisirt aus einer Mischung von Chloroform und Aether in stark lichtbrechenden, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 68 bis 69° und ist in Alkohol sowie Benzol leicht, in Petroleumäther schwer und in Wasser nicht löslich. Die Säure ist gegen Alkalien beständig; beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure spaltet sie sich in Lävulinsäure und Phenylmercaptan. Ihre Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser, die übrigen Salze sind unlöslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{17}S_2O_2)_2Ba$, ist ein undeutlich krystallinischer Niederschlag. Aus den Versuchen geht hervor, dafs die α-Ketonsäuren sich direct mit den Mercaptanen vereinigen, die β- und γ-Ketonsäuren dagegen nicht.

Löst man nach W. Hentschel[1]) *Carbanilsäure-Methyläther* in dem dreifachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und erwärmt bis zum Auftreten von Kohlensäure, so erhält man beim Versetzen der mit Wasser verdünnten, schwefelsauren Lösung mit Bromwasser und Stehenlassen während mehrerer Tage *Dibromcarbanilsäure-Methyläther*, $CH_3O-CO-NHC_6H_3Br_2$. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 96,5°. Diese Dibromverbindung wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **34**, 423.

in Kohlensäure und *Dibromanilin* gespalten. Durch die Einwirkung von Salpetersäure mit dem specifischen Gewichte 1,45 auf das dibromcarbanilsaure Methyl erhält man die *Nitroverbindung*, $CH_3O-CO-NHC_6H_2Br_2(NO_2)$, in seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 152°. Beim Kochen der Nitroverbindung mit Alkali oder beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im Rohr entsteht *Dibromnitroanilin*, ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkte 127,5°. Wird Carbanilsäure-Methyläther mit der dreifachen Menge Schwefelsäure erwärmt und ihm nach dem Erkalten allmählich eine durch Schwefelsäure verdünnte überschüssige Menge von Salpetersäure (1,45 specifisches Gewicht) hinzugefügt, die Lösung in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Gerinnsel aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man *Nitrocarbanilid* in feinen, farblosen Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 189°. Das Anilid zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Kohlensäure und Dinitranilin vom Schmelzpunkte 188°.

Nach J. Allain le Canu[1]) löst sich wasserfreies *Chlormagnesium* in *Essigäther* noch reichlicher als Chlorcalcium. Die in der dicklichen Flüssigkeit sich bildenden Krystalle entsprechen annähernd der Formel $(C_4H_4O_2)_2MgCl_2$. Chlorstrontium und Chlorbaryum sind in Essigäther ganz unlöslich. *Chlorzink* löst sich unter starker Erwärmung; aus der Lösung läfst sich im Wasserbade kein Essigäther abdestilliren, Krystalle bildeten sich jedoch nicht. *Eisenchlorid* löst sich unter noch stärkerer Erwärmung und beginnender Reduction.

F. Obermayer[2]) erhielt *Essigsäure-Cholesterinester*, $C_2H_3O_2 . C_{25}H_{41}$, durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid und Cholesterin bei 150° während 8 bis 10 Stunden und Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist in grofsen Krystallen. System: asymmetrisch. $a : b : c = 1,85029 : 1 : 1,74601$. Winkel: $\xi = 90^\circ 20,5'$, $\eta = 106^\circ 17'$, $\zeta = 90^\circ 6'$. Beobachtete Formen: $a = (100)$, $b = (010)$, $c = (001)$, $r = (10\bar{1})$, $d = (011)$, $D = (01\bar{1})$, $m = (110)$, $M = (1\bar{1}0)$. Winkel: $a : c = 73^\circ 43'$; $a : m = 60^\circ 27,5'$;

---

1) Compt. rend. 102, 363. — 2) Zeitschr. Kryst. 12, 64.

$c:m = 81^0 46'$; $a:M = 60^0 46,5'$; $c:r = 50^0 57'$. Die Krystalle sind wasserhell, luftbeständig und trüben sich erst bei circa 80°.

W. Dijew[1]) hat den bei der Einwirkung von Silberacetat auf den *Tetrabromessigester* des *Diallylcarbinols*, $C_7H_{11}Br_4(OC_2H_3O)$, entstehenden *Essigester*, $C_7H_{11}O(OC_2H_3O)_3$, untersucht. Diesen Ester bereitete Er nach der Methode von Saytzew[2]), nur mit dem Unterschiede, dafs das Reactionsproduct auf dem Oelbade unter gewöhnlichem Druck erwärmt wurde. Behufs der Analyse des so erhaltenen Essigesters wurde derselbe mehrere Tage lang mit wässeriger oder auch alkoholischer Aetzbarytlösung verseift, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt.

G. Gehring[3]) hat *Monochloressigsäure-Normalbutyläther* dargestellt durch Sättigen eines Gemenges gleicher Moleküle Monochloressigsäure und normalen Butylalkohols (Siedepunkt 116°) mit Chlorwasserstoff. Der Aether bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch und brennendem Geschmack, dem specifischen Gewichte 1,103 bei 0°, 1,081 bei 15° und dem Siedepunkte 175°. Die Dampfdichte entsprach der Berechnung.

L. Hugounenq[4]) stellte *Monochloressigsäure-Amyläther*, $CH_2Cl-CO_2C_5H_{11}$, durch Erhitzen der theoretischen Mengen von krystallisirter Monochloressigsäure und Amylalkohol (Siedepunkt 132°) mit einer kleinen Quantität concentrirter Schwefelsäure im Oelbade, Eingiefsen des Reactionsproductes in kaltes Wasser, Trocknen des erhaltenen Oeles über Chlorcalcium und Fractioniren der Flüssigkeit dar. Die gröfste Menge des Oeles destillirt bei 187 bis 194°. Der Aether ist eine ungefärbte, sehr bewegliche Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche; er ist fast unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, besitzt bei 0° das specifische Gewicht 1,063 und siedet bei 190° (751,5 mm Druck). Seine Dampfdichte wurde zu 5,7 gegen die theoretische 5,6 gefunden.

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 59; Bull. soc. chim. [2] **45**, 256 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1876, 571. — [3]) Compt. rend. **102**, 1399; Bull. soc. chim. [2] **46**, 146. — [4]) Bull. soc. chim. [2] **45**, 328.

Nach G. André[1]) löst geschmolzenes *Acetamid* eine grofse Zahl wasserfreier Chloride, Bromide und Jodide auf. Zur Isolirung der entstehenden Verbindungen, welche den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog sind, ist es vortheilhafter, eine Lösung von Acetamid (10 g) in absolutem Alkohol (40 ccm) anzuwenden. Trägt man in die gelinde erwärmte Lösung bei 120° entwässertes oder auch wasserhaltiges *Kupferchlorid* ein, filtrirt und verdunstet im Vacuum, so bilden sich grüne, weiche Warzen, welche von der Mutterlauge befreit, mit absolutem Alkohol gewaschen, dann zerrieben, zwischen Papier geprefst und im Vacuum getrocknet der Formel $2 CH_3CONH_2 . CuCl_2$ entsprechen. Aether befördert die Abscheidung von Krystallen der gleichen Formel. Im Wasserstoffstrome erwärmt, wird die Verbindung bei 100° hellgrün und schwärzt sich bei 130°. *Chlorcadmium* giebt bei gleichem Verfahren eine fein krystallisirte Verbindung $2 CH_3CONH_2 . CdCl_2$. *Quecksilberchlorid* liefert Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung. Unter Anwendung von Aether als Fällungsmittel wird eine Verbindung $CH_3CONH_2 . HgCl_2$ erhalten, welche bei 125° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmilzt. *Kobalt-* und *Nickelchlorür* geben Verbindungen, welche durch Ausfällung ihrer alkoholischen Lösung mittelst Aether gereinigt werden. Die *Kobaltverbindung* $2 CH_3CONH_2 . CoCl_2 . H_2O$, ist ein sehr harter, blauer Niederschlag, welcher gegen 62° schmilzt und bei 110 bis 115° entwässert wird; die *Nickelverbindung* $2 CH_3CONH_2 . NiCl_2 . H_2O$, ein grüner, krystallinischer Niederschlag, der sehr fest an den Gefäfswänden haftet.

Th. Elkan[2]) machte Mittheilung über die *isomeren Aldehydophenoxyessigsäuren* [3]). *p-Aldehydophenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[4]})$, entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von p-Oxybenzaldehyd und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade und Hinzufügen von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction. Das Gemenge wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte Säure durch Ueberführung in das Calciumsalz gereinigt. Die

[1]) Compt. rend. 102, 115. — [2]) Ber. 1886, 3041. — [3]) A. Rössing, JB. f. 1884, 1041.

Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, bei 198° schmelzenden Blättchen und löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig. Mit Natriumdisulfit verbindet sich die Säure zu einer schwer löslichen, krystallinischen Verbindung. Sie röthet eine farblose Lösung von Rosanilin in wässeriger, schwefliger Säure, reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_4Ag$, krystallisirt in schönen Nadeln. Bromwasser erzeugt in der Lösung der Säure einen weifsen, aus fein verzweigten Nadeln bestehenden Niederschlag der *Monobrom-p-aldehydophenoxyessigsäure*, $C_9H_7BrO_4$, vom Schmelzpunkte 185°. Ihr *Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_4$, schmilzt vollständig erst bei 155°, beginnt aber schon um 100° sich zu zersetzen. *m-Aldehydophenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[3]})$, wird in analoger Weise wie die p-Säure dargestellt. Sie krystallisirt aus warmem Wasser in feinen, bei 148° schmelzenden Nadeln und zeigt ebenfalls deutlich die Aldehydreactionen. Von den angegebenen Lösungsmitteln wird sie leichter aufgenommen als die p-Säure, von welcher sie sich auch durch ein leicht lösliches Baryumsalz unterscheidet. Das *Silbersalz*, $C_9H_7O_4Ag$, krystallisirt gut. Durch Bromwasser entsteht in der concentrirten Lösung der Säure ein weifser, aus glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 154° bestehender Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{11}H_{12}O_4$, wird als Oel erhalten, welches im Vacuum erstarrt und dann erst bei 120° wieder schmilzt. Durch Oxydation der beiden Aldehydosäuren in alkalischer, wässeriger Lösung mit Kaliumpermanganat in starker Verdünnung erhält man die entsprechenden Dicarbonsäuren. *Phenoxyessigsäure-p-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[4]})$, bildet weifse Nadeln, welche bei 278° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_9H_6O_5Ag_2$, ist schwer löslich. Die *Phenoxyessigsäure-m-carbonsäure*, $C_9H_8O_5$, gewinnt man in weifsen, bei 206° schmelzenden Krystallnadeln. Das *Silbersalz*, $C_9H_6O_5Ag_2$, krystallisirt gut. Das *Phenylhydrazinderivat* der p-Säure, $C_6H_4(CH=N_2HC_6H_5)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$,

scheidet sich in feinen, gelbweifsen, schwer löslichen Nadeln aus. Es schmilzt bei 159° und ist leicht löslich in Alkohol sowie Aether. Das *Phenylhydrazinderivat* der m-Säure, $C_{15}H_{14}N_2O_3$, wird in Nadeln vom Schmelzpunkte 140° erhalten. Condensirt man die beiden Aldehydosäuren nach dem Perkin'schen Verfahren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so entstehen Derivate der Zimmtsäure, z. B. *Phenoxyessigsäure-p-acrylsäure* (*m-Cumaroxyessigsäure*), $C_6H_4(CH{=}CH{-}CO_2H)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[4]}$, die aus heifsem Wasser in kugelförmigen Warzen krystallisirt, bei 225° schmilzt und sich sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn löst. Bromwasser giebt damit ein in Flocken ausfallendes Additionsproduct. *Phenoxyessigsäure-m-acrylsäure*, $C_{11}H_{10}O_5$, bildet weifse, bei 219° schmelzende Nadeln und unterscheidet sich kaum von der p-Säure. Die Condensation der *Aldehydosäuren* mit Acetaldehyd wurde auf folgende Weise bewirkt. Die verdünnte Lösung der Aldehydosäure wird mit 5 procentiger Natronlauge genau neutralisirt und auf einer Temperatur von 50 bis 60° gehalten; man setzt nun die Lösung des Acetaldehyds in viel kaltem Wasser allmählich hinzu und läfst gleichzeitig so viel Natronlauge tropfenweise zufliefsen, dafs stets eine schwach alkalische Reaction vorhanden ist. Aus dem kalt gewordenen Reactionsgemisch wird durch Ansäuern mit Schwefelsäure die entstandene Säure abgeschieden. *o-Acrylaldehydophenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CH{=}CH{-}CHO_{[1]}, OCH_2CO_2H_{[2]})$, bildet hellgelbe, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkte 153°. *m-Acrylaldehydophenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_4 . H_2O$, krystallisirt in langen, gelblichen Nadeln, welche bei 100° schmelzen und ihr Wasser verlieren. *p-Acrylaldehydophenoxyessigsäure*, $C_{11}H_{10}O_4$, ist ein aus heifsem Wasser undeutlich krystallisirender, gelblicher Niederschlag vom Schmelzpunkte 182°. Die drei isomeren Acrylaldehydophenoxyessigsäuren zeigen sowohl saure als aldehydische Eigenschaften. Sie färben eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung roth und reduciren ammoniakalische Silberlösung. Die Aldehydophenoxyessigsäuren condensiren sich ferner leicht unter Einflufs von verdünnter Natronlauge mit Aceton. Derart entsteht *Phenoxy-*

essigsäure-o-vinylmethylketon, $C_6H_4(CH=CH-COCH_3)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$, das bei 108° schmilzt. Die *m-Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4$ krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 122°. Die *p-Verbindung* $C_{12}H_{12}O_4$ ist ein bei 177 bis 178° schmelzender Körper. *Condensation mit Hydroxylamin.* Man läfst ein Gemisch äquivalenter Mengen von aldehydophenoxyessigsaurem Natron und salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wässeriger Lösung 24 Stunden stehen, säuert dann an und zieht das Product mit Aether aus. *o-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_6H_4(CH=NOH)_{[1]}(OCH_2CO_2H)_{[2]}$, wird in schönen weifsen Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 138° erhalten. Sie ist in heifsem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwerer in Benzol, Ligroïn und Chloroform. *m-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_9H_9NO_4$, krystallisirt in undurchsichtigen, grofsen Spiefsen, die bei 145° schmelzen. *p-Aldoximphenoxyessigsäure*, $C_9H_9NO_4$, krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 168°. Mit Fehling'scher Lösung geben die drei Aldoximsäuren einen schmutziggrünen Niederschlag.

Derselbe[1]) hat ferner *Vanillinoxyessigsäure*, $C_6H_3(CHO)_{[4]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_2CO_2H)_{[1]}$, durch Zusammenschmelzen von Vanillin mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure unter Zusatz von überschüssiger Kalilauge (spec. Gewicht 1,3) dargestellt. Nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des dabei verdunstenden Wassers ist die Einwirkung beendigt. Die aus heifsem Wasser in feinen gelblichweifsen Nadeln krystallisirende Säure schmilzt bei 188° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und warmem Wasser. Salzsaures Phenylhydrazin fällt aus ihrer wässerigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag, Natriumdisulfit eine weifse, schwer lösliche Doppelverbindung. Die Säure giebt mit Fuchsinschwefligsäure die Rothfärbung und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_5Ag$, fällt als weifser, beim Kochen mit Wasser sich bräunender Niederschlag aus. Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. Bei längerer Behandlung des Vanillins mit Kalilauge und Chloressigsäure erhält man

[1]) Ber. 1886, 3054.

Vanillinsäureoxyessigsäure (*o-Methoxy-phenoxyessigsäure-p-carbonsäure*), $C_6H_3(CO_2H)_{[4]}(OCH_3)_{[3]}(OCH_2-CO_2H)_{[1]}$. Die Säure krystallisirt aus warmem Wasser in weifsen, feinen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkte 256° und ist in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn löslich. Das grüne *Kupfersalz*, $C_{10}H_8O_6Cu$, ist selbst in heifsem Wasser unlöslich. Silbernitrat liefert einen weifsen, sehr schwer löslichen Niederschlag.

J. Bongartz[1]) berichtete über die Verbindungen der *Aldehyde*, *Ketone* und *Ketonsäuren* mit der *Thioglycolsäure* und *Thiacetsäure*. Wasserfreie Thioglycolsäure und Aldehyde verbinden sich schon beim Stehen des Gemisches, schneller durch kurzes Einleiten von trockenem Salzsäuregas oder Zusatz von etwas trockenem Zinkchlorid. Bei Anwendung von wasserhaltiger Thioglycolsäure wird die Reaction verzögert. Die allgemeine Formel der erhaltenen Verbindungen, welche man als *Dithioaldehydessigsäuren* bezeichnen kann, wird durch $R-CH=(SCH_2-CO_2H)_2$ ausgedrückt. Derart bereitete *Dithiobenzaldehydessigsäure* krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkte 123 bis 124°. *Dithiozimmtaldehydessigsäure* erscheint aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 145 bis 146°, *Dithiooxybenzaldehydessigsäure* in undeutlichen Krystallen. *Dithio-m-nitrobenzaldehydessigsäure* bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 134 bis 135°, die *Dithio-p-nitro-benzaldehydessigsäure* glänzende, gelb gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkte 164 bis 165°. — *Dithioketonessigsäuren*, $R-C(-R')=(SCH_2CO_2H)_2$, entstehen beim Behandeln des Gemisches von Ketonen und Thioglycolsäure mit trockenem Zinkchlorid oder Salzsäuregas. Die so erhaltene *Dithioacetonessigsäure* krystallisirt aus Chloroform in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkte 133 bis 135°, *Dithioacetophenonessigsäure* aus Aether in grofsen, farblosen, büschelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 138 bis 139°. *Dithiobenzophenonessigsäure* schmilzt bei 163 bis 164° und bildet farblose, undeutliche Krystalle. Mischt man Brenztraubensäure mit Thioglycolsäure, so scheiden sich Krystalle der *Thio-*

---

[1]) Ber. 1886, 1931.

brenztraubensäureessigsäure, $(CH_3, CO_2H)=C=(OH, SCH_2CO_2H)$, aus, welche bei 109 bis 110° schmelzen. Die Säure zerfällt beim Erwärmen mit Wasser wieder in ihre Componenten, beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die flüssige Verbindung unter Abspaltung von Wasser und Brenztraubensäure in *Dithiobrenztraubensäureessigsäure*, $(CH_3, CO_2H)=C=(SCH_2-CO_2H)_2$. Leichter läfst sich letztere Säure darstellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch von Brenztraubensäure und Thioglycolsäure. Sie bildet farblose Krystallkrusten vom Schmelzpunkte 159 bis 160°. — Bei der Vereinigung von Aldehyden mit *Thiacetsäure* werden unter Wasseraustritt *Dithioacetylaldehyde*, $R-CH-(SCOCH_3)_2$, gebildet. Leitet man durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Thiacetsäure trockenes Salzsäuregas, und krystallisirt die nach dem Erkalten erstarrte Masse aus Aether um, so erhält man *Dithioacetylbenzaldehyd* in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 147 bis 148°. Die Ausbeute beträgt 10 Proc. von der theoretischen Menge. Durch Oxydation der Dithioaldehydessigsäuren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (1:600) wurden die *Disulfone*, $R-CH=(SO_2CH_3)_2$, erhalten, von denen das *Benzylidendimethylsulfon*, $C_6H_5-CH=(SO_2CH_3)_2$, aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 162 bis 163° krystallisirt. Die *m-Nitroverbindung* dieses Sulfons schmilzt bei 181 bis 182°, die *Paraverbindung* bei 239 bis 240°.

Nach J. Plöchl [1]) geben die Nitroderivate des *Anilins* mit Chloressigsäure kaum Spuren der betreffenden *Nitroglycine*, wohl aber mit *Monobromessigsäure* durch Erhitzen für sich oder in wässeriger Lösung. *o-Mononitrophenylglycin* (*o-Mononitroanilidoessigsäure*), $C_6H_4(NO_2)_{[1]}(NH-CH_2-COOH)_{[2]}$, wird am besten dargestellt durch einstündiges Erhitzen etwa gleicher Theile o-Nitroanilin und Bromessigsäure auf 120 bis 130°, Ausziehen der Schmelze mit verdünntem Ammoniak und Fällen mit einer Säure. Der gelbe Niederschlag liefert beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol derbe, dunkelrothe, prismatische Krystalle. Dieselben schmelzen bei 192 bis 193° unter Zersetzung, lösen sich wenig in kaltem

---

[1]) Ber. 1886, 6.

Wasser, leichter in heifsem, in Alkohol und 50procentiger Essigsäure, kaum in Aether. Das o-Nitrophenylglycin besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften und bildet schön krystallisirende Salze (das *Ammoniumsalz* bildet flache, glänzende, gelbrothe Prismen). Wird es mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat direct mit Soda neutralisirt, so fällt das innere Anhydrid der Amidoverbindung, d. h. *Oxydihydrochinoxalin*, $C_6H_4=[-NH-CH_2-C(OH)=N-]$ oder $C_6H_4=[-NH-CH_2-CO-NH-]$, in glänzenden, farblosen oder schwach grauen Nadeln vom Schmelzpunkte 93 bis 94° aus. Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser, welches sie über Schwefelsäure verlieren. Die wasserfreie Base schmilzt bei circa 130°. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, leicht in Alkohol, ziemlich in Aether, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. In Säuren wie Alkalien löst sie sich leicht unter Salzbildung, die Lösungen verändern sich an der Luft bald unter Bräunung. In heifsen, kohlensauren Alkalien löst sich die Base ebenfalls leicht, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. Die *Kaliumverbindung* ist auch in überschüssiger Kalilauge sehr leicht löslich, während die *Natriumverbindung* durch Natronlauge in kleinen Blättchen ausgeschieden wird. Die Base verwandelt sich durch öfteres Umkrystallisiren und längere Berührung mit feuchter Luft in eine höher schmelzende, in derberen Prismen krystallisirende Verbindung. — *o-Mononitrotolylglycin*, $C_6H_3(NH-CH_2-COOH_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]})$, wird mittelst des 1.2.4-Nitrotoluidins [1]) in derselben Weise wie obiges o-Nitrophenylglycin dargestellt. Es ist letzterem in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich, krystallisirt jedoch weniger gut und schmilzt bei 189 bis 190°. Ebenso gleicht das durch Reduction erhaltene *Oxydihydrotoluchinoxalin*, $C_9H_{10}N_2O$, in seinen Eigenschaften dem Oxydihydrochinoxalin, es schmilzt jedoch erst bei circa 265° und ist daher mit dem von Hinsberg [2]) dargestellten Körper von gleicher Zusammensetzung und dem Schmelzpunkte 124° vielleicht *isomer*.

---

[1]) Nölting und Collin, JB. f. 1884, 660. — [2]) JB. f. 1885, 851 f. (Dihydropseudooxytoluchinoxalin).

A. Herrmann hat nach einer Mittheilung von B. Leuckart[1]) ebenfalls, und zwar vor dem Bekanntwerden der Untersuchungen von Hinsberg[2]) und Plöchl (S. 1308 f.), auf demselben Wege *o-Mononitrotolylglycin* und durch Reduction desselben das *Oxydihydrotoluchinoxalin* dargestellt. Die Angaben von Plöchl werden durchaus bestätigt. — R. Leuckart und Holzborn haben ferner aus m-Nitro-p-toluidin nach Sandmeyer's[3]) Methode *m-Mononitro-p-tolunitril*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, CN_{[4]})$, eine bei 99 bis 100° schmelzende Verbindung, dargestellt, um aus demselben säuresubstituirte o-nitrite Benzylaminderivate und aus diesen durch Reduction den Cinnolin- resp. Chinoxalinkörpern isomere Verbindungen zu erhalten.

Nach B. Luedecke[4]) krystallisirt *Sarkosinplatinchlorid* monosymmetrisch. $a : b : c = 1{,}0331 : 1 : 0{,}6744$. Winkel: $\beta = 75^0\,27{,}4'$. Beobachtete Formen: $c = 0P(001)$, $m = \infty P(110)$, $p = \infty \mathfrak{P}_2$ (120), $0 = P$ (111). Winkel: $c : m = 79^0\ 46{,}3'$; $m : m = 90^0\ 0'$; $m : 0 = 57^0\ 50'$.

H. Hussenot[5]) beschrieb einen zur Sublimation von *Oxalsäure* dienenden *Apparat*.

R. Engel[6]) untersuchte die *Löslichkeit* des *neutralen* und *sauren Ammoniumoxalats* sowie von Gemischen beider. Eine bei 0° gesättigte Lösung des neutralen Oxalats enthält in 10 ccm 3,54 Halbmolecüle in Milligrammen (= 2,215 g auf 100 g Wasser); ihre Dichte ist 1,0105. Eine gesättigte Lösung des sauren Oxalats läſst sich nicht herstellen, da es sich sehr merklich in neutrales Salz und Quadrioxalat zersetzt, welches letztere sich theilweise abscheidet. Die Lösung enthält demzufolge weniger freie (acidimetrisch bestimmbare) Säure als dem sauren Salz entspricht. Eine bei 0° durch 72stündiges Stehen zum Gleichgewicht gelangte Lösung enthielt auf 4,1 Aeq. Ammoniak nur 3,0 Aeq. freie Säure, welche letztere einem Gehalt von 3,25 g sauren Oxalats auf 100 g Wasser entspricht. Wird eine mit neutralem

---

[1]) Ber. 1886, 174. — [2]) JB. f. 1885, 848. — [3]) JB. f. 1884, 467. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 296 (Ausz.). — [5]) Monit. scientif. [3] 16, 585. — [6]) Compt. rend. 102, 365; Bull. soc. chim. [2] 45, 315.

Oxalat beständig gesättigt erhaltene Lösung des neutralen Oxalats mit steigenden Mengen von saurem Oxalat oder, was auf dasselbe herauskommt, Oxalsäure versetzt, so steigen Ammoniakgehalt und freie Säure in geometrischer Progression und zwar jedes in einer anderen; die Curve des Phänomens wird durch die Formel $m \log y = \log k + \log x$ ausgedrückt, in welcher x die Aeq. (Halbmoleküle) freier Säure in je 10 ccm der Lösung, ausgedrückt in Milligrammen, y ebenso die Aeq. Ammoniak, m die Constante 2,74 und $\log k$ die Constante 1,517636 bezeichnet. Die nach dieser Formel berechneten Zahlen, welche mit den beobachteten gut übereinstimmen, zeigen, daſs bei dem in Rede stehenden Experiment der Gehalt der Lösung an neutralem Oxalat *sinkt* von 3,54 Halbmolekül (s. oben) auf 2,38; der an saurem Oxalat *steigt* von 0 bis 2,9 Mol., womit die Sättigung erreicht ist. Die mit beiden Salzen gesättigte Lösung enthält also im Ganzen 5,28 Aeq. Ammoniak und 2,9 Aeq. freie Säure. Diese Lösung verändert sich bei weiterem Zusatz von Oxalsäure nicht, so lange überschüssiges neutrales Oxalat zugegen ist; fehlt letzteres, so fällt der Ammoniakgehalt der Lösung plötzlich auf 4,1 Aeq., während der an freier Säure auf 3,0 steigt, wie es oben für die gesättigte Lösung des sauren Oxalats angegeben wurde. — Eine gesättigte Lösung von neutralem *Kaliumoxalat* nimmt, wie nach dem Vorangehenden zu erwarten, nur äuſserst wenig saures Kaliumoxalat auf: der Kaligehalt steigt von 14,1 auf 14,25 Aeq., der Gehalt an freier Säure von 0 auf 0,4. Ebenso löst eine gesättigte Lösung von neutralem *Kaliumcarbonat* nur unwägbare Spuren des sauren Carbonates.

H. Ost und A. Mente[1]) erhielten *Oxalimid*, $(CO)_2=NH$, zuerst bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Eisessig vertheilte *Komenaminsäure*[2]), sodann durch die Reaction von Phosphorchlorid auf *Oxaminsäure*. Die Oxaminsäure wurde dargestellt durch Erhitzen des sauren Ammoniumoxalates auf 140° unter häufigem Umrühren, Ausziehen der zähe gewordenen Masse mit wässerigem Ammoniak, Ueberführen in den schwer

---

[1]) Ber. 1886, 3228. — [2]) JB. f. 1883, 1104.

löslichen, oxaminsauren Baryt, sodann Ueberführen dieses Salzes durch Ammonsulfat in das Ammonsalz und Zersetzung des letzteren mit Salzsäure. Die Ausbeute beträgt 16 Procent der angewandten Oxalsäure. Werden nun 20 g Oxaminsäure mit 50 g Phosphorpenta- und 20 g Phosphoroxychlorid auf 80 bis 90° erwärmt, die erhaltenen braunen, harzigen Massen in Eiswasser eingetragen, dann auf 40° erwärmt, die gelösten harzigen Stoffe abfiltrirt und die Rückstände mit Wasser von 60° ausgezogen, so krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten Oxalimid heraus. Durch Lösen in sehr verdünnter, warmer Ammonflüssigkeit, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren wird es rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 3 Procent der Oxaminsäure. Das *Oxalimid* krystallisirt in schön ausgebildeten, glänzenden, farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem Wasser leichter, in warmem verdünntem Ammoniak sehr leicht löslich. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Oxamid und Oxalsäure. Wird es mit concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, so verwandelt es sich in Oxamid. Eine kalt gesättigte Lösung des Imids giebt, mit Sublimat versetzt, eine krystallinische *Quecksilberverbindung* der Formel $(CO)_2N-HgCl$.

Ueber die Darstellung von *Oxalsäureäther* von E. Schatzky[1]) ist schon berichtet worden[2]).

R. Anschütz und F. Schönfeld[3]) berichten über *Alkyloxalsäuren* und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Alkyloxaläther*. Die Alkyloxalsäuren wurden auf analoge Weise wie die Aethyloxalsäure[4]) dargestellt. Die *n-Propyloxalsäure*, $CH_3(CH_2)_2O_2C-CO_2H$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die unter 13 mm Druck bei 118 bis 119° siedet. Die *Isopropyloxalsäure*, $(CH_3)_2CHO_2C-CO_2H$, ist ebenfalls flüssig und siedet unzersetzt bei 111° (13 mm Druck). Die *Methyloxalsäure*, $CH_3O_2C-CO_2H$, ist ein fester Körper, der schon bei Handwärme schmilzt und unzersetzt bei 108 bis 109° (12 mm) siedet. Da es nicht gelang, die Isobutyl- und Amyloxalsäure aus entwässerter Oxalsäure und

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 500. — [2]) JB. f. 1885, 1335. — [3]) Ber. 1886, 1442. — [4]) JB. f. 1883, 1046.

den betreffenden Alkoholen darzustellen, so wurde versucht, mit Hülfe der Alkyloxalsäurechloride zu den Säuren zu gelangen. Läfst man Phosphorchlorid und *Amyloxaläther* auf einander einwirken, so tritt sehr wenig Salzsäure auf. Bei der Destillation des Reactionsproductes unter gewöhnlichem Druck geht viel Phosphoroxychlorid über, aber es läfst sich keine Bildung von Amylchlorid nachweisen. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung $(COOC_5H_{11})_2 + PCl_5 = C_5H_{11}O_2C\text{--}CCl_2OC_5H_{11} + POCl_3$. Wird nun die nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids verbleibende Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck fractionirt, so geht *Dichlorglycolsäure-Diamyläther*, $C_5H_{11}O_2C\text{--}CCl_2OC_5H_{11}$, als eine farblose, bei 151 bis 152° (13,5 mm Druck) siedende Flüssigkeit über. Die Trennung des letzteren Aethers vom Amyläther (Siedepunkt 141° unter demselben Druck) läfst sich nur durch vieles Fractioniren erreichen. Bei der Behandlung des Aethers mit Wasser nimmt der Gehalt an Chlor ab, offenbar wegen Rückbildung von Amyloxaläther. *n-Propyloxaläther* liefert bei demselben Reactionsverlaufe *Dichlorglycolsäure-Di-n-propyläther*, $C_3H_7O_2C\text{--}CCl_2OC_3H_7$, eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 111° (12 mm Druck) siedet. Der Propyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 99° und läfst sich auch hier die Trennung des Aethers vom gechlorten Aether nur schwierig erreichen.

R. Anschütz [1]) fand, dafs auch der *Oxalsäure-Aethyläther* sich gegen Phosphorchlorid so wie die oben erwähnten Propyl- und Amyloxaläther verhält. Bei der Destillation geht *Dichlorglycolsäure-Diäthyläther*, $C_2H_5O_2C\text{--}CCl_2OC_2H_5$, als farblose, wie Oxaläther riechende, bei 88 bis 89° (15 bis 16 mm Druck) siedende Flüssigkeit über. Erhitzt man den Aether am Rückflufskühler im Paraffinbade unter gewöhnlichem Druck, so spaltet er bei 165 bis 170° Chloräthyl ab und die zurückgebliebene Flüssigkeit erweist sich als *Aethyloxalsäurechlorid* vom Siedepunkte 134 bis 135°. Die Entstehung des Säurechlorids veranschaulicht die Gleichung $C_2H_5OCl_2C\text{--}CO_2C_2H_5 = ClOC\text{--}CO_2C_2H_5 + C_2H_5Cl$.

[1]) Ber. 1886, 2158.

S. Baratajew[1]) hat die Reaction von *Allyljodid* mit *Aethyljodid* und Zink auf *Oxalsäure-Aethyläther* untersucht. Ein Gemisch von 1 Mol. Oxalsäureester, 1 Mol. Allyljodid und 2 Mol. Aethyljodid wurde tropfenweise auf feinkörniges Zink zufließen gelassen, dann zehn Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, das Reactionsproduct mit Wasser, sowie zur Auflösung des Zinkoxydes mit Schwefelsäure versetzt und hierauf destillirt. Das mit dem Destillat übergehende Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es enthielten die zwischen 170 bis 195° übergehenden Antheile *Diäthyl-* und *Diallyloxalsäureester*; der zwischen 186 bis 189° übergehende Antheil bestand aus einem Gemisch der genannten Ester im molekularen Verhältniß. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von Allyl- und Aethyljodid mit Zink auf Oxalsäureester kein Allyläthyloxalsäureester.

A. Renard[2]) hat bemerkenswerthe Mengen von *Propionsäure* neben Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure in den *Theerölen* aufgefunden, welche durch Destillation des Colophoniums bei Rothglühhitze gewonnen werden. Nach Beschreibung der Abscheidung machte Er folgende Angaben über die Eigenschaften der Propionsäure. Siedepunkt 141,5 bis 142° (bei 755 mm); Dichte (auf Wasser von 4° bezogen) bei 0° = 1,0089, bei 18° = 0,9904. Sie bleibt bei — 50° flüssig. Durch Destillation einer mindestens 40 procentigen wässerigen Lösung erhält man zunächst eine 30 procentige Säure vom Siedepunkte 99,5°, dann wasserfreie Säure. Chlorcalcium scheidet die Säure aus der wässerigen Lösung ab, jedoch enthält die Chlorcalciumlösung stets 8 Proc. Säure gelöst. Chlornatrium oder Natriumsulfat scheiden die Säure nicht ab, außer bei Gegenwart (selbst kleiner Mengen) von Buttersäure und Valeriansäure; ebenso wird sie durch Petroläther oder Benzol der Salzlösung entzogen. Gleichzeitig vorhandene Essigsäure wirkt der Abscheidung der Propionsäure entgegen.

W. G. Mixter[3]) beschrieb einige neue *saure Salze* der *Propion-* und *Buttersäure*. Das *saure propionsaure Baryum*,

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 58; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.). — [2]) Compt. rend. 103, 157. — [3]) Am. Chem. J. 8, 343.

$(C_3H_5O_2)_2Ba.C_3H_6O_2.3H_2O$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von propionsaurem Baryt mit einem grofsen Ueberschusse von Propionsäure versetzt und die Lösung einige Monate über Schwefelsäure stehen läfst. Auch aus den Mutterlaugen, von der Darstellung des neutralen Baryumpropionates herrührend, kann das Salz abgeschieden werden. Das saure Salz giebt an trockener Luft Wasser und Propionsäure ab und geht in das neutrale Salz über; ersteres schmilzt bei 64°. Das *saure Strontiumsalz*, $[(C_3H_5O_2)_2Sr.C_3H_6O_2]_2.7H_2O$, wird bereitet durch Lösen von Strontiumoxyd in verdünnter Propionsäure, Hinzufügen einer gleich grofsen Menge von Propionsäure und Kochen der Lösung. Das Salz krystallisirt in langen, dünnen Krystallen, welche, der Luft ausgesetzt, Propionsäure abgeben. Das *saure Calciumsalz*, $[(C_3H_5O_2)_2Ca]_2.C_3H_6O_2.5H_2O$, wird in langen Nadeln erhalten durch Verdunstung einer Lösung, welche durch Zusatz einer beliebigen Menge von verdünnter Säure zu einer gesättigten Lösung des neutralen Salzes bereitet wird. Das Salz giebt ebenfalls an der Luft Propionsäure ab. Das *saure isobuttersaure Baryum*, $(C_4H_7O_2)_2Ba.C_4H_8O_2$, wurde von H. E. Andrews erhalten, als Er isobuttersauren Baryt (20 g) in einer kleinen Menge Wasser löste, einen beliebigen Ueberschufs von Isobuttersäure hinzufügte und die Lösung so lange eindampfte, bis sie beim Abkühlen fest wurde.

V. Meyer [1]) stellte *β-Monojodpropionsäure* auf folgende Weise dar. Glycerin wird in der üblichen Weise mit Salpetersäure oxydirt, die erhaltene Flüssigkeit eingedampft, der von Salpetersäure befreite Syrup in Wasser gelöst und die Lösung genau auf ein specifisches Gewicht 1,26 gebracht. Diese Lösung wird dann in Antheilen von 30 ccm auf einzelne Portionen von Jodphosphor, welche aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet werden, gegossen. Nach dem Verlauf der heftigen Reaction läfst man erkalten, worauf der ganze Inhalt des Kolbens durch Ausscheidung grofser, fast farbloser Blättchen von β-Jodpropionsäure erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sind die Krystalle rein.

[1]) Ber. 1886, 3294.

F r. S t o l z [1]) setzte Seine Untersuchungen über *Jodpropargylsäure* [2]) fort und stellte noch einige *halogensubstituirte Acrylsäuren* dar. Kocht man Jodpropargylsäure mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Bromjod etwa eine Stunde lang, verdunstet den Aether, entfärbt mit schwefliger Säure und krystallisirt aus heifsem Wasser um, so erhält man *Monobromjodacrylsäure*, $CHBr=CJ-CO_2H$, vom Schmelzpunkt 71°. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Ligroïn. Um die Constitution der drei bekannten, verschiedenen Bromjodacrylsäuren festzustellen, wurde die aus Jodpropargylsäure mittelst Bromwasserstoff dargestellte Säure vom Schmelzpunkt 96° in alkoholischer Lösung mit Bromsilber gekocht und hierbei *α-β-Dibromacrylsäure* (Schmelzpunkt 85°) erhalten. Es kommt also der Säure vom Schmelzpunkt 96° die Constitution $CHJ=CBr-CO_2H$, der Säure von H i l l [3]) die Constitution $CJBr=CH-CO_2H$ zu. Chlorwasserstoff wirkt weder auf die freie Jodpropargylsäure noch auf deren Aethyläther ein, wohl aber gelingt es, Chlor in die Säure einzuführen durch Addition von Chlorjod zu Propargylsäure. Eine ätherische Lösung der Propargylsäure wurde mit einem geringen Ueberschusse einer Lösung von Chlorjod in Aether einige Stunden hindurch gekocht; das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Product lieferte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser strahlig-gruppirte, perlmutterglänzende Krystalle der *Monochlorjodacrylsäure*, $C_3H_2ClJO_2$, vom Schmelzpunkt 72°. Die Säure ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn. *Monochlordijodacrylsäure*, $CHClJ_2O_2$, wurde durch einstündiges Kochen einer ätherischen Lösung von Chlorjod mit in Aether gelöster Jodpropargylsäure in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 143° gewonnen. Die Säure färbt sich am Lichte rosa, löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. *Monochlorbromjodacrylsäure*, $C_3HClBrJO_2$, wird erhalten durch allmähliches Eintragen einer Lösung von Jodpropargylsäure in Chloroform in eine solche von Chlorbrom

---

[1]) Ber. 1886, 536. — [2]) JB. f. 1885, 1338. — [3]) JB. f. 1879, 607.

in Chloroform unter Abkühlung. Die Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°, welche leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Ligroïn löslich sind. Diese Säure ist nicht identisch mit der von Mabery und Lloyd[1]) dargestellten Chlorbromjodacrylsäure. Aus einer Auflösung von *Propargylsäure* in rauchender Jodwasserstoffsäure scheidet sich nach 20 Stunden *β-Monobromacrylsäure*, CHBr=CH-CO_2H, in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkte 115° ab. Sie ist identisch mit der von Wallach[2]) dargestellten Bromacrylsäure. Aus der Mutterlauge der Säure schieden sich nach einigen Tagen farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 59° aus[3]). Wird Propargylsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure übergossen, so erhält man nach 12 stündigem Stehen *Monojodacrylsäure*, $C_3H_3JO_2$, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Ligroïn grofse, vierseitige Prismen vom Schmelzpunkte 65° bildet. Versetzt man dagegen die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Propargylsäure mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, schüttelt nach 24 Stunden die Lösung mit Aether aus und verdunstet, so hinterbleibt eine *Jodacrylsäure*, welche, aus Wasser und Benzol umkrystallisirt, Blättchen vom Schmelzpunkte 140° liefert. Diese Säure ist in Ligroïn schwerer löslich als die oben erwähnte, dagegen leichter in Alkohol und Aether. Die Säure vom Schmelzpunkte 65° scheint physikalisch *isomer* mit der bei 140° schmelzenden Säure zu sein, da eine aus Ligroïn umkrystallisirte Probe der ersteren dann ebenfalls bei 140° schmolz.

H. B. Hill[4]) berichtigt die Angaben von Stolz[5]) dahin, dafs bis jetzt zwei verschiedene *Dibromacrylsäuren* bekannt sind, deren Schmelzpunkte zufällig bei derselben Temperatur, 85 bis 86°, liegen.

A. Baeyer[6]) fand, dafs *Propargylsäure*, bei Luftabschlufs dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, prismatische, über 300° schmelzende Krystalle abscheidet. Derselbe Körper wurde erhalten,

---

[1]) JB. f. 1882, 826. — [2]) JB. f. 1878, 688. — [3]) Vgl. Baudrowsky, JB. f. 1882, 827. — [4]) Ber. 1886, 1396. — [5]) Siehe den vorigen Artikel. — [6]) Ber. 1886, 2185.

als die Mutterlaugen von der Darstellung der Propargylsäure, welche neun Monate hindurch im Tages- und Sonnenlichte belichtet waren, mit Aether ausgezogen wurden; er erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, worin er schwer löslich ist, als *Trimesinsäure*. Der aus dem Silbersalze und Jodäthyl dargestellte *Triäthyläther* zeigte den Schmelzpunkt 132° und alle von dem Trimesinsäureäthyläther angegebenen Eigenschaften. Die Polymerisation der Propargylsäure wird durch die Gleichung $3\,HC{\equiv}C{-}CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$ zum Ausdruck gebracht.

H. Meyer [1]) brachte eine Notiz über einige *Salze der Milchsäure*. Das *Baryumsalz*, $(C_3H_5O_3)_2Ba\,.\,4\,H_2O$, wird durch Kochen der Gährungsmilchsäure mit überschüssigem Baryumcarbonat und Einengen des Filtrats erhalten. Nach längerem Stehen erstarrt die ganze Masse zu einer blumenkohlartigen Krystalldruse. Die Krystalle bestehen aus dicht verfilzten Nadeln, welche bei 100° schmelzen und hierbei einen Theil des Wassers verlieren. Wird das Salz über Schwefelsäure getrocknet, so verliert es 2 Mol. Krystallwasser, sodann beim Erhitzen auf 100° im Vacuum noch 1 Mol. desselben. Das letzte Molekül läfst sich den Krystallen nicht entziehen. Die Krystalle sind hygroskopisch, lösen sich leicht in Glycerin und verdünntem Alkohol, sind aber unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Das *Aluminiumsalz*, $(C_3H_5O_3)_6Al_2$, wird durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Aluminiumsulfat und Eindampfen des Filtrates in undeutlichen Krystallkrusten erhalten. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen, mit etwas Aether versetzten Lösung des Salzes krystallisirt es in wetzsteinartigen, abgestumpften, triklinen Octaëdern. Versetzt man eine Lösung von milchsaurer Thonerde mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction und dampft die Flüssigkeit ein, so scheidet sich *milchsaures Natron-Aluminiumoxyd*, $Al_2(C_3H_5O_3)_3(C_3H_4O_3Na)_3\,.\,5\,H_2O$ (oder $5^1/_2\,H_2O$), in schönen, rechtwinkeligen Prismen oder Tafeln aus. Beim Trocknen auf 100° im Vacuum giebt das Salz 4 Mol. Wasser ab.

G. Gerson [2]) beschrieb einige neue Abkömmlinge der

[1]) Ber. 1886, 2451. — [2]) Ber. 1886, 2963. Vgl. auch Stephan, diesen JB.: Säuren der aromatischen Säuren.

Brenztraubensäure. Das Ausgangsmaterial für diese Verbindungen bildet das Kaliumsalz des *Cyanhydrins* der Brenztraubensäure, $CH_3-C(OH)(CN)CO_2K$, welches durch Zufliefsen von Brenztraubensäure zu in Alkohol vertheiltem Cyankalium unter fortwährendem Kochen in Krystallen vom Schmelzpunkt 151° erhalten wird. Durch Digestion dieses Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung wird *α-Cyan-α-oxypropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN)(OH)CO_2C_2H_5$, als Oel gewonnen. Wird die alkoholische Lösung des Aethers mit Anilin 24 Stunden lang auf 80° erwärmt, so erhält man nach dem Verdunsten des Alkohols grofse Würfeln von *α-Anilido-α-cyanpropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN, NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$. Der Aether ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 101,5°. Die krystallographische Bestimmung wurde von Oebbecke ausgeführt. System: rhombisch. $a : b : c = 0{,}79023 : 1 : 1{,}56366$. Winkel: $m : m = 38^0\,19'$; $g : c = 57^0\,24'$; $r : c = 63^0\,3'$. Formen: $\infty P(110)$, $\infty \bar{P} \infty$ (100), $\infty \breve{P} \infty$ (010), $\breve{P} \infty$ (011), $\bar{P} \infty$ (100). Wird der eben beschriebene Aether mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung der Krystalle stehen gelassen, alsdann die Lösung in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich *Anilidoïsosuccinaminsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CONH_2)(NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, aus, welcher, aus Benzol umkrystallisirt, in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 86° erhalten wird. Er ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Mit Salzsäure vereinigt er sich zu einem leicht löslichen Salze. Wird der Aether mit Natronlauge verseift, so tritt Kohlensäureabspaltung ein und es entsteht die *α-Anilidopropionsäure*, $CH_3-CH(NHC_6H_5)CO_2H$ [1]), in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkte 160°. Nach achtstündigem Digeriren des α-Cyan-α-oxypropionsäureäthers mit o-Toluidin scheiden sich rosettenförmig gruppirte Nädelchen des *α-(o-Toluido-)α-cyanpropionsäure-Aethyläthers*, $CH_3-C(CN, NHC_7H_7)CO_2C_2H_5$, ab. Er schmilzt bei 93° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem

[1]) JB. f. 1882, 823.

Alkohol. Wird das Nitril durch 24 stündiges Stehen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich *o-Toluidoisosuccinaminsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CONH_2)(NHC_7H_7)CO_2C_2H_5$, aus. Er krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Durch Kochen des Aethers mit Kalilauge wird die *o-Toluidopropionsäure*, $CH_3-CH(NHC_7H_7)CO_2H$ [1]), erhalten. Sie krystallisirt in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 116°, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol lösen. *α-(p-Toluido-) α-cyanpropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN, NHC_7H_7)CO_2H$, bildet sich erst nach 72 stündigem Digeriren des α-Cyan-α-oxypropionsäureäthers mit p-Toluidin bei 100°. Der neue Aether krystallisirt in schwach bräunlichen, glänzenden Flitterchen, schmilzt bei 80,5° und ist schwer in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. — Wird der α-Cyan-α-oxypropionsäureäther mit Phenylhydrazin auf 60° erwärmt, so entsteht unter Wasserabspaltung *Phenylhydrazinbrenztraubensäure-Aethyläther*. *α-(α-Naphtylamido-) α-cyanpropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN, NHC_{10}H_7)CO_2C_2H_5$, wird beim Behandeln des Oxy-α-cyanpropionsäureäthers mit der berechneten Menge α-Naphtylamins während 12 Stunden bei 80° erhalten. Die Verbindung bildet feine, weifse Blättchen vom Schmelzpunkte 143°, welche schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol sind. Durch Stehen mit concentrirter Schwefelsäure geht der Aether in den *α-Naphtylamidoïsosuccinaminsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CONH_2, NHC_{10}H_7)CO_2C_2H_5$, über. Derselbe krystallisirt in langen, weifsen Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz leichter löslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind; ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. *α-(β-Naphtylamido-) α-cyanpropionsäure-Aethyläther*, $CH_3-C(CN)(NHC_{10}H_7)CO_2C_2H_5$, scheidet sich nach 24 stündigem Kochen des obigen Nitrils mit β-Naphtylamin in Rosetten aus, welche in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, in heifsem Alkohol und Benzol leichter löslich sind. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 200°.

---

[1]) JB. f. 1882, 823.

A. Hoffmann[1]) untersuchte das Verhalten einiger *Amidosäuren* gegen *Brenztraubensäure*. Beim Erwärmen derselben mit *Alanin* verschwindet sie, jedoch konnte kein krystallisirtes Reactionsproduct erhalten werden, ebensowenig, wenn die Reaction in Gegenwart von Essigsäureanhydrid verlief. Bei der Behandlung von Brenztraubensäure mit *Glycocoll* und Essigsäureanhydrid wurde nur Acetylglycocoll erhalten. Dagegen entstand beim Erwärmen von Brenztraubensäure (6 g) mit *hippursaurem Natrium* (11 g) und Essigsäureanhydrid (25 g) auf dem Wasserbade (während der lebhaften Reaction steigt die Temperatur auf 108°) ein Reactionsproduct, welches, von den braun gefärbten Nebenproducten durch Umkrystallisiren aus heifsem Petroleumäther befreit, farblose oder gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 157° darstellt. Es ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Seine Formel ist $C_{12}H_9NO_4$, entstanden nach der Gleichung $C_3H_4O_3 + C_9H_9NO_3 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$; es ist als ein Anhydrid einer zweibasischen Säure aufzufassen, da es sich mit Basen zu Salzen von der Formel $C_{12}H_9M_2O_5$ verbindet. Das *Baryumsalz* entspricht, aus Wasser umkrystallisirt, der Formel $C_{12}H_9NO_5Ba . 2H_2O$, es wird bei 120 bis 130° wasserfrei. Säuren scheiden aus den Salzen sogleich das Anhydrid ab, die Verbindung $C_{12}H_{11}NO_5$ läfst sich nicht isoliren. Durch Erhitzen der Verbindung mit Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure erhalten.

S. Kleemann[2]) theilte eine eigenthümliche Reaction der *Malonsäure* mit. Erwärmt man nämlich eine Lösung von Malonsäure in *Acetanhydrid*, so tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein und die Lösung färbt sich gelb, dann gelbroth und zeigt eine gelbgrüne Fluorescenz, die besonders bei Zusatz von Eisessig auftritt. 1 mg Malonsäure, in der angegebenen Weise behandelt, zeigt noch starke Fluorescenz. Um die neue Verbindung zu erhalten, wurde ein Gemenge von 1 Thl. Malonsäure, 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Acetanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entwich, sodann die erkaltete Lösung mit Alkohol verdünnt, filtrirt und das Product

[1]) Ber. 1886, 2554. — [2]) Ber. 1886, 2030.

mit Weingeist ausgewaschen. Man erhält so eine orangerothe Paste, welche durch wiederholte Lösung in verdünnter Essigsäure und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt wird. Getrocknet stellt die Substanz die *Natriumverbindung* $C_{11}H_3O_8Na$, ein braungelbes Pulver, vor, welches in Wasser, in Alkalilauge und concentrirter Schwefelsäure mit Orangefarbe leicht, in Essigsäure mit der erwähnten Fluorescenzerscheinung etwas schwerer und in den übrigen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Aus nicht zu verdünnter, wässeriger Lösung fällt Salzsäure die freie *Säure*, $C_{11}H_4O_8$, in braungelben Flocken. Kocht man die essigsaure Lösung der Natriumverbindung kurze Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, so entweicht Kohlensäure und auf Zusatz von Wasser zur erkalteten Lösung fällt die *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{22}H_{16}N_4O_4$, als gelbe bis orangerothe Fällung heraus: $C_{11}H_3O_8Na + 2C_6H_5NH{-}NH_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_4O_4(N{-}NHC_6H_5)_2 + CO_2 + 2H_2O + C_2H_3O_2Na$. Die durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Alkohol, Eisessig, Aetz- und kohlensauren Alkalien, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine grüne Lösung, aus welcher wie bei der salzsauren Lösung durch Wasser Fällung eintritt.

E. Lang[1]) erhielt bei der Einwirkung von *Zinkalkylen* auf *Malonsäureäther* den *Phloroglucintricarbonsäureäther*, $C_{15}H_{18}O_9$. Zinkmethyl oder Zinkäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Methan resp. Aethan auf den Malonsäureäther ein, wobei das Reactionsgemisch zu einem zähen Brei erstarrt. Derselbe wurde zur Vollendung der Reaction einige Stunden hindurch im Rohre auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt in Salzsäure eingetragen und das ausgeschiedene, bald erstarrende Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben glänzende, weifse Nadeln vom Schmelzpunkte 134° zurück, deren Analyse zur Formel $C_5H_6O_3$ führte. Durch Schmelzen mit Kali wird der Aether in Phloroglucin übergeführt. Das Zink-

[1]) Ber. 1886, 2937.

alkyl wirkt ähnlich wie das Natrium nur Alkohol entziehend, indem zunächst Zinkalkylmalonsäureester, $CH(ZnCH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, entsteht, von welchem sich dann 3 Mol. condensiren. Bei der Einwirkung von Zinkalkyl auf *Acetessigäther* erhält man nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° auch ein festes Product, welches beim Eintragen in Salzsäure jedoch wieder *Acetessigäther* regenerirt.

W. H. Perkin jun. [1]) hat die Condensation von *Formaldehyd* mit *Malonsäureäther* studirt. Werden 30 g Malonsäureäther, 5 g Paraformaldehyd (*Trioxymethylen*) und 45 g Essigsäureanhydrid zwei Tage lang auf 120 bis 140° erhitzt, dann der nach dem Abdestilliren von Essigsäure und Essigsäureanhydrid hinterbleibende, über 250° siedende Rückstand im Vacuum fractionirt, so erhält man den bei 240 bis 241° (100 mm Druck) siedenden *Propan-ω_1-ω_3-tetracarbonsäureäther*, $(C_2H_5O_2C)_2CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$, als dickes, farbloses, schwach riechendes Oel, welches im reinen Zustande bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt flüchtig ist. Wird der Aether mit alkoholischem Kali verseift, das Kaliumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers die ölige Säure, welche dann so lange auf 200 bis 220° erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Um das hinterbliebene, bräunliche Oel zu reinigen, wurde es durch Salzsäure und Alkohol ätherificirt. Der erhaltene, bei 220 bis 240° übergehende Aether erwies sich als *Glutarsäureäther*. Die daraus gewonnene *Glutarsäure* schmolz bei 96 bis 98°. Die Glutarsäure entsteht also nach der Gleichung $(CO_2H)_2CH-CH_2-CH(CO_2H)_2 = (CH_2)_3=(CO_2H)_2 + 2CO_2$. Giebt man zur ätherischen Lösung des Propantetracarbonsäureäthers Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so fällt die dicke, voluminöse *Natriumverbindung*, $C_{15}H_{22}Na_2O_8$, aus. Behandelt man die in Aether suspendirte Natriumverbindung mit Brom (1 Mol.), versetzt das Ganze mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, verdunstet den Aether und verseift das zurückbleibende dicke Oel mit alkoholischem

---

[1]) Ber. 1886, 1053.

Kali, neutralisirt mit Salpetersäure, fällt durch Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz der Säure aus und zersetzt dieses mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die Säure als farblosen Syrup, welcher sodann auf 180 bis 200° erhitzt wurde, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt war. Der Rückstand wurde durch Ueberführung in den Aethyläther und Verseifung desselben mittelst alkoholischem Kali gereinigt. Die so erhaltene, in Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 134° krystallisirende *Säure* zeigt in ihren Eigenschaften große Aehnlichkeit mit der *Trimethylendicarbonsäure*[1]. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceïnreaction. Die Entstehung dieser Säure wird durch die Gleichung veranschaulicht: $(C_2H_5O_2C)_2CNa-CH_2-CNa(CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2NaBr + (C_2H_5O_2C)_2C-CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2$. Letztere Verbindung (*Trimethylentetracarbonsäureäther*) wäre dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in die Trimethylendicarbonsäure übergeführt worden.

A. Bannow[2]) empfiehlt zur Darstellung *reiner Buttersäure*, dieselbe in ihren Aethyläther überzuführen und aus der bei 120 bis 121° constant siedenden Fraction die Säure wieder abzuscheiden. Die so gereinigte Buttersäure hat den Siedepunkt 162 bis 164° bei 760,5 mm Druck.

Nach L. Henry[3]) wird *γ-Monojodbuttersäure* leicht erhalten durch Sättigen einer Lösung von γ-Oxybuttersäurelacton in dem gleichen Volum Wasser mit Jodwasserstoff. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Säure, $CH_2J-CH_2-CH_2COOH$, in farblosen Tafeln ab, die am Lichte gelb werden, bei 40 bis 41° schmelzen, sich wenig in Wasser, leicht in Holzgeist, Aether u. s. w. lösen. Durch Zusatz von Schwefelsäure zur methylalkoholischen Lösung wird daraus *γ-Monojodbuttersäure-Methyläther*, $CH_2J-CH_2-CH_2-COOCH_3$, erhalten, eine farblose, bei 198 bis 200° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,666 bei 5° und angenehmem, nicht thränenreizendem Geruch. Ganz analog, wiewohl etwas weniger leicht, bildet sich *γ-Monobrombuttersäure*; man erhitzt zu ihrer Gewinnung die mit

---

1) JB. f. 1884, 1083. — 2) Ber. 1886, 2552. — 3) Compt. rend. 102, 368; bezüglich γ-Chlorbuttersäure vgl. Henry, JB. f. 1885, 724.

Bromwasserstoff gesättigte Lösung des Lactons einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf dem Wasserbade. Sie krystallisirt in rhomboïdalen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 32 bis 33°, in Wasser leichter löslich als die jodirte Säure, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Ihr *Methyläther* siedet bei 186 bis 187° (Druck 757 mm) und hat bei 5° die Dichte 1,450; der *Aethyläther* siedet bei 196 bis 197° (Druck 148 mm); er besitzt bei 5° die Dichte 1,363. Zum Schlusse wurden von Ihm die Schmelzpunkte der γ-substituirten Buttersäuren mit denen der β-substituirten Propionsäuren verglichen.

P. Melikoff[1]) hat Seine bisherigen Untersuchungen über *Glycidsäuren*[2]) in einer umfangreichen Abhandlung niedergelegt, aus welcher Folgendes nachzutragen ist. *Derivate* der *Normal-Crotonsäure.* Setzt man zur wässerigen Lösung von Crotonsäure unterchlorige Säure, bis sich die farblose Lösung gelb färbt, so wird nur *α-Monochlor-β-oxybuttersäure,* $CH_3-CH(OH)-CHCl-CO_2H$, vom Schmelzpunkte 62 bis 63° gebildet. Wendet man aber einen Ueberschufs von unterchloriger Säure an, so erhält man auch noch ölige, die Entstehung gummiartiger Salze bedingende Substanzen. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$, ist krystallinisch. Das *Silbersalz*, $C_4H_6ClO_3Ag$, fällt als krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit Wasser sich unter Bildung von Chlorsilber zersetzt. Beim Erwärmen der α-Chloroxybuttersäure mit 80 procentiger Schwefelsäure scheidet sich *α-Monochlorcrotonsäure* aus. Erwärmt man α-Chloroxybuttersäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure 30 bis 40 Stunden lang auf 100°, so entsteht *α-β-Dichlorbuttersäure* vom Schmelzpunkte 69°. Dieselbe Säure kann auch durch Erwärmen der α-Chlorcrotonsäure mit Salzsäure erhalten werden. Ihr *Baryumsalz*, $(C_4H_5Cl_2O_2)_2Ba . 3H_2O$, bildet grofse, zugespitzte Prismen, welche ihr Wasser bei 75° verlieren. Das *Zinksalz*, $(C_4H_5Cl_2O_2)_2Zn$, krystallisirt in glänzenden Blättern. Das *Silbersalz*, $C_4H_5Cl_2O_2Ag$, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, welches

---

[1]) Ann. Chem. 234, 197. — [2]) JB. f. 1882, 836; f. 1883, 1054; f. 1884, 1115; f. 1885, 1349.

sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Läfst man alkoholisches Kali auf α-β-Dichlorbuttersäure einwirken, so scheidet sich das Kaliumsalz der α-Chlorcrotonsäure aus: CH_3–CHCl–CHCl–CO_2H + 2 KOH = CH_3–CH=CCl–CO_2K + 2 H_2O + KCl. Die aus β-Methylglycidsäure und gesättigter Salzsäure entstehende Chloroxybuttersäure vom Schmelzpunkte 85 bis 86° wird für die *β-Monochlor-α-oxybuttersäure* gehalten: CH_3–C_2H_2O–CO_2H + HCl = CH_3–CHCl–CH(OH)–CO_2H. Ihr *Calciumsalz* krystallisirt in nadelförmigen Prismen und zersetzt sich oberhalb 75°. Das *Silbersalz* stellt eine krystallinische, in kaltem Wasser schwer lösliche Masse vor, welche, mit Wasser erwärmt, sich zersetzt. — Die *β-Methylglycerinsäure* krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 80°, ist in Wasser sehr leicht, in Aether schwer löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ihr *Silbersalz*, $C_4H_7O_4Ag$, scheidet sich aus der heifsen Lösung in Körnchen ab. Das *Kaliumsalz*, $C_4H_7O_4K$, ist eine gummiartige, an der Luft zerfliefsliche Masse, welche in heifsem Alkohol leicht löslich ist. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ba$, scheidet sich als klebrige Masse ab, welche bei 120° schmilzt. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ca$, wird aus der wässerigen Lösung in Flocken gefällt. Die β-Methylglycerinsäure ist wahrscheinlich mit Kolbe's *Dioxybuttersäure*, erhalten aus Dibrombuttersäure und Wasser, identisch. — *Derivate der Methacrylsäure.* Die aus Methacrylsäure und unterchloriger Säure entstehende *Monochloroxyisobuttersäure*, CH_3–C(OH,CO_2H) CH_2Cl, krystallisirt in langen Prismen, welche sich in allen Verhältnissen in Wasser, Aether und Alkohol lösen. Ihr *Zinksalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$, stellt ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver vor. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca . 2H_2O$, scheidet sich in sternförmig gruppirten Krystallen aus, welche ihr Wasser bei 80 bis 90° verlieren. *α-Methylglycidsäure* ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; ihr *Kaliumsalz*, $(C_4H_5O_2K)_2 . H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und verliert sein Krystallwasser bei 75°. Die α-Methylglycidsäure verbindet sich mit Salzsäure unter bedeutender Wärmeentwickelung zu *Monochloroxyisobuttersäure*, welche identisch ist mit der aus unterchloriger Säure und Methacrylsäure entstehenden Säure (s. oben).

Von den Salzen der *α-Methylglycerinsäure* wurden folgende dargestellt: Das *Kaliumsalz*, $(C_4H_7O_4K)_2 . H_2O$, krystallisirt in dünnen Prismen, welche sich in Wasser und heifsem Alkohol leicht lösen und ihr Wasser bei 90° verlieren. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_7O_4)_2Ca$, wird durch Alkohol aus wässeriger Lösung in weifsen, amorphen Flocken niedergeschlagen. Das *Silbersalz* zersetzt sich sehr rasch. *Derivate der Tiglinsäure.* Die Addition der unterchlorigen Säure zur Tiglinsäure geht energisch vor sich und führt zur Bildung von zwei isomeren *Monochloroxyvaleriansäuren*, welche mittelst ihrer Zinksalze getrennt wurden. Das leicht lösliche *Zinksalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, eine gummiartige Masse, welche sich bei 75° zersetzt, giebt die Chloroxyvaleriansäure (*α-Methyl-α-chlor-β-oxybuttersäure*), $C_5H_9ClO_3$, vom Schmelzpunkte 115°. Die Säure krystallisirt in grofsen durchsichtigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$, und das *Baryumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba$, sind gummiartig. Die aus dem schwer löslichen, in langen, aus Prismen bestehenden Fäden krystallisirenden *Zinksalze*, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, abgeschiedene *Chloroxyvaleriansäure* (*α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure*), $C_5H_9ClO_3$, vom Schmelzpunkte 75° erstarrt zu langen, nadelförmigen Krystallen, welche in allen Verhältnissen in Wasser, Aether sowie Alkohol löslich sind, und deren *Calciumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca$, in dünnen, glänzenden Prismen krystallisirt. Wird ein Gemisch der beiden Chloroxyvaleriansäuren oder jede für sich allein mit alkoholischem Kali zersetzt, so erhält man *α-β-Dimethylglycidsäure* (*Oxytiglinsäure*), $C_5H_8O_3$. — $CH_3-CHCl-C(OH)CH_3-CO_2H + 2KOH = CH_3-CH-(-O-)-C(CH_3)-CO_2K + 2H_2O + KCl$ und $CH_3-CH(OH)-CCl(CH_3)CO_2H + 2KOH = CH_3-CH-(-O-)-C(CH_3)-CO_2K + 2H_2O + KCl$. Die Säure krystallisirt in biegsamen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 62° und ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Das *Kaliumsalz*, $(C_5H_7O_3K)_2 . H_2O$, scheidet sich aus heifsem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche ihr Wasser bei 80 bis 100° verlieren. Es ist in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_3Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen, rhombischen Blättchen. Das *Calcium-*

salz, $(C_5H_7O_3)_2Ca$, und das *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_3)_2Ba$, werden aus der wässerigen Lösung durch Aetheralkohol in Flocken gefällt. Wird das Kaliumsalz (1 Mol.) mit Wasser (160 Mol.) 14 Stunden hindurch auf 96° erwärmt, so geht es in das *Kaliumsalz*, $C_5H_9O_4K$, der entsprechenden Glycerinsäure über. Dasselbe krystallisirt in kleinen, in Wasser und heifsem Alkohol leicht löslichen Prismen. Die *α-β-Dimethylglycerinsäure*, CH_3–CH(OH)–C(OH, CH_3)–CO_2H, wird durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von α-β-Dimethylglycidsäure auf 100° während mehrerer Stunden in grofsen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkte 107° erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_5H_9O_4Ag$, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung durch Aetheralkohol als gelatinöser Niederschlag aus, welcher beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Die α-β-Dimethylglycidsäure vereinigt sich leicht mit Salzsäure zu *α-Methyl-β-chlor-α-oxybuttersäure*, CH_3–CHCl–C(OH, CH_3)–CO_2H, vom Schmelzpunkte 75° (S. 1327).

A. Isbert[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs des *Acetessigäthers* und einiger seiner Abkömmlinge. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem, wie alkoholhaltigem Natriumäthylat auf Acetessigäther[2]) werden als Producte Essigäther, Alkohol und kohlensaures Natron und das Natriumsalz einer braunen, harzigen Säure erhalten. Bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat und absolutem Methyl- oder Propylalkohol entsteht, wie auch schon Israel[3]) gefunden, in gröfster Menge der Essigäther des im Ueberschusse neben dem Alkoholat vorhandenen Alkohols. Läfst man absoluten Alkohol, Aethyl- oder Propylalkohol, bei Gegenwart geringer Mengen von Natriumalkoholaten auf Acetessigäther bei 180° einwirken, so wird der Acetessigäther vollkommen zersetzt; es entsteht der Hauptsache nach der Essigsäureäther des überschüssig angewandten Alkohols. Das oben erwähnte Natriumsalz einer harzigen, braunen Säure wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die *Resacetsäure*, $C_{18}H_{22}O_5$, aus der sauren Lösung durch Aether ausgeschüttelt. Diese Säure stellt im

---

[1]) Ann. Chem. 234, 160. — [2]) JB. f. 1877, 686. — [3]) Ann. Chem. 231, 197.

trockenen Zustande ein bei gewöhnlicher Temperatur festes, dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Harz vor, welches bei 100° dickflüssig wird. Sie entsteht aus Acetessigäther nach der Gleichung $3 C_6H_{10}O_3 - 4 H_2O = C_{18}H_{22}O_5$. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{21}O_5Na$, ist eine dunkelbraune, amorphe, in Wasser mit brauner Farbe leicht lösliche Masse. Das *Kaliumsalz* und *Ammoniumsalz* zeigen gleiches Verhalten. Die Säure entsteht auch bei der Darstellung des Acetessigäthers. — Die Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Ammoniak auf *Aethylacetessigäther* geht in der Weise vor sich, daſs die eine Hälfte des Esters in das in Wasser lösliche, die andere Hälfte in das unlösliche Amid verwandelt wird. Das lösliche *Amid*, $C_6H_{11}NO_2$, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 90°. Wird dasselbe auf 180° erhitzt, so entweicht Kohlensäure und es destillirt *Diäthylketon* über, während im Rückstande Ammoniumcarbonat und kohlige Zersetzungsproducte sich vorfinden. Das Amid liefert auch beim Kochen mit Salzsäure oder Erhitzen mit Wasser auf 200° Kohlensäure und Diäthylketon. Beim Erhitzen auf 240° ergab sich als Zersetzungsproduct Ammoniumcarbonat, indem das Keton wahrscheinlich sich in Kohlensäure und Aethan spaltet. Wasser entziehende Mittel, wie Chlorwasserstoff, wasserfreies Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid und Phosphorchlorid, Zinkchlorid, Natronkalk, zerlegen das Amid ebenfalls in Diäthylketon, Kohlensäure und Ammoniak. Wird es mit Kalihydrat auf 100° erhitzt, so zerfällt es in Ammoniak, Diäthylketon und in fast gleiche Mengen Essigsäure und Buttersäure. Diese Zersetzung macht seine Constitutionsformel $CH_3{-}C(OC_2H_5){=}CH{-}CONH_2$ wahrscheinlich (?). — Wird Phosphorpentachlorid (270 g) zu kleinen Antheilen in Aethylacetessigäther (100 g) eingetragen, die Mischung gekocht, aus der rothvioletten Lösung Phosphortri- und -oxychlorid abdestillirt und das erhaltene braune Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, so erhält man als Destillat ein Oel (*A*) und eine krystallinische Säure. Dieselben wurden durch Schütteln des Destillates mit Natriumcarbonat und Abblasen mit Wasserdämpfen von einander getrennt. Die Säure ist *Aethylmonochlorquartenylsäure* (*Aethylmonochlorcrotonsäure*), $C_6H_9ClO_2$. Sie kry-

stallisirt in schönen farblosen Nadeln, schmilzt bei 49,5°, siedet bei 215° und ist in 300 Thln. Wasser von 12° löslich. Das *Natriumsalz*, $C_6H_8ClO_2Na$, ist eine an der Luft zerfließliche, undeutlich krystallinische Masse. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_8ClO_2)_2Ba$, stellt eine weiße, amorphe Masse, das *Calciumsalz*, $(C_6H_8ClO_2)_2Ca . 2H_2O$, farblose, concentrisch gruppirte Prismen vor. Das *Silbersalz*, $C_6H_8ClO_2Ag$, ist ein weißer, am Lichte sich dunkel färbender Niederschlag. Der *Aethyläther* siedet bei 184 bis 185°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Aus dem Oele (*A*) läßt sich durch fractionirte Destillation *Monochloräthylacetessigäther*, $C_8H_{13}ClO_3$, eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0523 bei 15° und Siedepunkt 192,5° (corr.), sowie *Dichloräthylacetessigäther*, $C_8H_{12}Cl_2O_3$, eine ebenfalls farblose Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,183 bei 15° und Siedepunkt 220 bis 225°, isoliren. — Die Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Methylacetessigäther* verläuft in derselben Weise wie beim Aethyläther. Man erhält zuerst ein Oel, dann später eine krystallinische Säure, welche sich als *Methylchlorcrotonsäure* erwies. Aus dem öligen Producte konnte durch wiederholte Rectification *Monochlor-* und *Dichlormethylacetessigäther* erhalten werden. Ersterer stellt eine farblose Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruche vor, besitzt das spec. Gewicht 1,093 bei 15° und siedet bei 179 bis 181°; letzterer ist eine der Monochlorverbindung ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,225 bei 15° und Siedepunkt 210 bis 220°. Das ölige Product ist also nicht, wie Rücker [1]) angiebt, Methylchlorquartenylsäureäther. — Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Monochloräthylacetessigäther wurde *Aethoxyläthylacetessigäther*, $C_{10}H_{18}O_4$, eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,957 bei 22° und Siedepunkt 210,1° (corr.), bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf Monochlormethylacetessigäther *Aethoxylmethylacetessigäther*, $C_9H_{16}O_4$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 190 bis 195° siedet, das spec. Gewicht 0,976 bei 22° besitzt und in Alkohol und Aether löslich ist, erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 120° werden die beiden Aethoxylalkyl-

[1]) JB. f. 1880, 810.

acetessigäther zersetzt. Die Aethylverbindung liefert *Aethoxyläthylaceton*, $CH_2(OC_2H_5)$–CO–$CH_2C_2H_5$, eine farblose, bei 112 bis 115° siedende Flüssigkeit, die Methylverbindung *Aethoxylmethylaceton*, $CH_2(OC_2H_5)$–CO–CH_2CH_3. Dasselbe besitzt einen angenehmen Geruch, ist leichter als Wasser und hat den Siedepunkt 100 bis 105°.

M. Conrad und M. Guthzeit[1]) studirten die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf *Kupferacetessigäther*. Letzterer kann leicht rein im Grofsen dargestellt werden, wenn man eine stark verdünnte wässerige Lösung von Kupferacetat oder Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volumina Acetessigester und Weingeist versetzt und mit einer titrirten Ammonflüssigkeit neutralisirt. Man erhält dann 90 Proc. der theoretischen Menge an Kupferacetessigester, welcher in 10 Thln. kochendem Benzol löslich ist. Wird trockener Kupferacetessigester (32 g) mit Benzol (150 g) übergossen und hierzu tropfenweise unter Abkühlung und Umschütteln die berechnete Menge von in Benzol gelöstem Kohlenoxychlorid gebracht, die Reactionsmasse nach mehrstündigem Stehen mit warmem Wasser geschüttelt, die Benzolschicht abgehoben und das Benzol abdestillirt, so hinterbleibt die Dehydroverbindung des *Carbonyldiacetessigäthers* der Formel $O=[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO$, oder des *Diacetylacetondicarbonsäureäthers* als krystallinische Masse. Die Ausbeute an Ester beträgt 40 Proc. der theoretischen Menge; derselbe schmilzt bei 79 bis 80°, ist in Essigsäure, concentrirter Schwefel- und Salzsäure, ferner in Benzol und viel Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Wird eine alkoholische Lösung dieser Dehydroverbindung mit einem starken Ueberschufs von concentrirter Ammonflüssigkeit versetzt, so scheiden sich nach zwei bis drei Tagen farblose, glänzende, prismatische Krystalle von *Dimethylpyridondicarbonsäureäther* (*Lutidondicarbonsäureäther*) der Zusammensetzung $NH=[-C(CH_3)=C(COOC_2H_5)-]_2=CO$ aus. Dieser schmilzt bei 221°, löst sich sehr wenig in heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol,

[1]) Ber. 1886, 19.

leicht in heifsem Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Ausbeute beträgt 90 Proc. des angewandten Esters. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{17}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$, bildet grofse, orangegelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 190°. — *Trimethylpyridondicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{19}NO_5$, entsteht nach von Gerichten durch Erhitzen der essigsauren Lösung von Methylamin und der Dehydroverbindung sowie Neutralisation der mit Wasser verdünnten Lösung in zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 193°. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Alkohol. Die Ausbeute beträgt 95 Proc. der angewandten Dehydroverbindung. — *Phenyldimethylpyridondicarbonsäureäther*, $C_{19}H_{21}NO_5$, wird durch Kochen der Lösung von Anilin und der Dehydroverbindung in Eisessig und Fällen der Lösung mit Wasser erhalten. Der Ester schmilzt bei 170 bis 171°, ist schwer löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol und concentrirten Säuren. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$, ist ein orangegelber Niederschlag, welcher bei 120° schmilzt.

W. H. Perkin jun. [1]) fand, dafs der durch die Einwirkung von *Trimethylenbromid* auf *Natriumacetessigäther* entstehende *Acetyltetramethylencarbonsäureäther* [2]) zufolge seiner physikalischen Eigenschaften [3]) wie seines Verhaltens gegen Phenylhydrazin, mit welchem er sich nicht verbindet, kein Tetramethylenderivat zu sein scheint, dafs dagegen der *Acetyltrimethylencarbonsäureäther* [4]) wirklich die Constitution eines Trimethylenderivates besitzt. Der letztere Aether verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu einem nicht krystallisirenden Oele.

Derselbe [5]) hat hierauf die Einwirkung von *Trimethylenbromid* auf *Acetessigäther*, *Benzoylessigäther* und *Acetondicarbonsäureäther* näher studirt. Die aus dem Acetyltetramethylencarbonsäureäther (s. oben) durch Verseifung erhaltene *Säure*, $C_7H_{10}O_3$, liefert beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und *Acetobutylalkohol* und ist also nichts Anderes, als die Carbonsäure des Anhydrides des Acetobutylalkohols. Es wird daher die

---

[1]) Ber. 1886, 1244. — [2]) JB. f. 1883, 1015. — [3]) Vgl. das Original. — [4]) JB. f. 1883, 1018. — [5]) Ber. 1886, 2557.

Constitution des *Acetyltetramethylencarbonsäureäthers* durch die Formel $CH_3-C=C(CO_2C_2H_5)-CH_2-CH_2-CH_2-O$ am besten veranschaulicht. Destillirt man die Säure, so bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure das *Anhydrid* $CH_3-C=CH-CH_2-CH_2-CH_2-O$ des Acetobutylalkohols, welches auch durch Erhitzen des Acetobutylalkohols unter Wasserabgabe entsteht. Der Acetyltetramethylencarbonsäureäther löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure klar auf und die Lösung liefert beim Stehen, indem Kohlensäure entweicht, *ω-Monobrombutylmethylketon*, $CH_3CO-(CH_2)_3-CH_2Br$. Die früher Benzoyltetramethylencarbonsäure [1]) genannte *Säure*, $C_{12}H_{12}O_3$, zeigt das gleiche Verhalten gegen Bromwasserstoff, und hierbei entsteht *ω-Monobrombutylphenylketon*, $C_6H_5CO-(CH_2)_3-CH_2Br$, vom Schmelzpunkt 61°. Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses in Blättchen krystallisirenden Ketons aus Benzoyltetramethylen und Bromwasserstoff. — Läſst man Trimethylenbromid auf die *Dinatriumverbindung* $CO=(CHNa-CO_2C_2H_5)_2$ des *Acetondicarbonsäureäthers* einwirken, so verläuft die Reaction ganz ebenso, wie beim Acetessigäther. Das Hauptproduct ist ein farbloses, bei 238 bis 240° (150 mm Druck) siedendes Oel, welches bei der Verseifung einen schön krystallisirenden, bei 114° schmelzenden *Säureäther*, $C_{10}H_{14}O_5$, und schlieſslich die *Dicarbonsäure*, $(CO_2H)-CH_2-C=C(CO_2H)-(CH_2)_3-O$, vom Schmelzpunkt 185 bis 190° liefert. Der Säureäther liefert bei der Destillation ein Oel, das mit dem Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther identisch zu sein scheint. Beim Kochen der Dicarbonsäure mit Wasser erhält man dieselben Spaltungsproducte, Acetobutylalkohol und Kohlensäure, wie bei der Säure aus Acetessigäther.

Die physikalische und chemische Untersuchung des *Acetyltrimethylencarbonsäureäthers* [1]), welche es wahrscheinlich erscheinen läſst, daſs der Aether ein Trimethylenderivat sei, wurde von W. H. Perkin jun. und P. C. Freer [2]) mitgetheilt. Die physikalische Untersuchung, von W. H. Perkin sen. und J. H. Gladstone

[1]) JB. f. 1883, 1016. — [2]) Ber. 1886, 2561.

ausgeführt, ergab: Spec. Gewicht 1,0425 ($t = 25,2°$). Magnetische Rotation: Spec. Rotation = 1,0205. Mol.-Rotation = 8,436 bei 18,7°. Lichtbrechungsvermögen für $A = 1,4383$; für $D = 1,4441$ und für $H = 1,4629$: Brechungsäquivalent $A = 65,59$ und Dispersionsäquivalent $H - A = 3,68$. Löst man den Aether unter starker Abkühlung in der dreifachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,85), läfst die Lösung 10 Minuten lang stehen und giefst dann in Eiswasser, so scheidet sich *ω-Monobromäthylacetessigäther*, $CH_3CO-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2-CH_2Br$, als schweres, nicht destillirbares Oel ab. Durch Reduction des Aethers mit Zinkstaub und Eisessig entsteht wahrscheinlich Aethylacetessigäther. Kocht man ein Gemisch von 20 g Bromäthylacetessigäther, 5 g concentrirter Salzsäure und 20 g Wasser etwa zwei Stunden am Rückflufskühler, sättigt die Flüssigkeit mit festem kohlensaurem Kali und zieht dieselbe mit Aether aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des letzteren *Acetopropylalkohol*, $CH_3CO-(CH_2)_2-CH_2OH$. Der Alkohol ist sehr unbeständig; er reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin eine Hydrazinverbindung und liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser ein leicht flüchtiges Oel. Reducirt man den Acetopropylalkohol mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung bei gelinder Wärme und zieht die filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers *γ-Pentylenglycol*, $CH_3-CH(OH)-(CH_2)_2-CH_2OH$. Es bildet ein farbloses, sehr dickes Oel, welches zwischen 210 bis 220° siedet und in Wasser sehr leicht löslich ist. Erhitzt man das Glycol einige Zeit über seinen Siedepunkt, oder besser mit 50- bis 60 procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so erfolgt Wasserabspaltung unter Bildung des *Anhydrides*, $CH_3-CH-(CH_2)_3-O$ (CH und O durch eine Bindung verknüpft), eines ätherisch riechenden, bei 78 bis 83° siedenden Oeles. Mischt man Pentylenglycol mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,85), so löst es sich leicht auf und man erhält das *Monobromhydrin*, $C_5H_{11}BrO$, des Glycols. Es ist ein farbloses Oel, welches zwischen 144 bis 145° (150 mm Druck) übergeht.

A. Lipp[1]) theilte in einer Notiz zu vorstehend besprochener Abhandlung mit, dafs es Ihm gelungen sei, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Monobrombutylmethylketon* ein *Tetrahydropikolin*, durch Einwirkung auf *ω-Monobrompropylmethylketon* ein entsprechendes Pyrrolderivat zu erhalten.

J. W. James[2]) beschrieb die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Diäthylacetessigäther*. 100 g des Aethers (1 Mol.) vom Siedepunkte 205 bis 215° wurden mit 225 g Phosphorchlorid (2 Mol.) am Rückflufskühler fünf Stunden lang erhitzt, das Phosphoroxy- und Phosphortrichlorid abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, hierauf derselbe im Wasserdampfstrome übergetrieben und das übergehende Oel in drei gleich grofsen Fractionen aufgefangen. Die Fraction (I) enthielt *Diäthylchloracetessigäther*, $CH_2Cl-CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 220° und spec. Gewicht 1,063 bei 15°. Die Fraction (II) bestand aus *Aethylchlorcrotonsäureäther*, $CH_3CCl{=}C(C_2H_5)CO_2C_2H_5$. Die Fraction (III), der *Diäthyldichloracetessigäther*, $CHCl_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel von angenehmem Geruch und spec. Gewicht 1,55 bei 15°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Läfst man Natriummethylat auf Diäthylchloracetessigäther unter Abkühlung einwirken, erwärmt dann das Reactionsproduct drei Stunden auf 100° im Rohre und destillirt, so geht zuerst Methylalkohol, dann über 80° ein Oel über, welches zwei Verbindungen enthält. Der zwischen 185 bis 190° übergehende Antheil stellt *Methoxydiäthylacetessigäther*, $CH_2(OCH_3)CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, vor, ein angenehm riechendes, farbloses, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether mischbares Oel. Der zwischen 130 bis 132° siedende Antheil besteht aus *Methoxymethyläthylaceton* (*Methoxymethylbutylketon*), $CH_2(OCH_3)-CO-CH(CH_3, C_2H_5)$. Dasselbe ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,855 bei 20° und von angenehmem Geruch; es ist löslich in Alkohol und Aether und geht mit Natriumdisulfit keine Verbindung ein. Bei der Einwirkung von

---

[1]) Ber. 1886, 2843. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 50.

Natriummethylat auf Diäthyldichloracetessigäther erhält man, bei 190 bis 200° übergehend, *Dimethoxydiäthylacetessigäther*, $CH(OCH_3)_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, als eine angenehm riechende, farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 195° unter theilweiser Zersetzung siedet, und, bei 134 bis 135° überdestillirend, *Dimethoxydiäthylaceton*, $CH(OCH_3)_2-CO-CH(C_2H_5)_2$, eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 134° und spec. Gewicht 0,886 bei 15°; es ist unlöslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Seine Bildung wird durch die Gleichungen $CHCl_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5 + 2\,CH_3ONa = CH(OCH_3)_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5 + 2\,NaCl$ und $CH(OCH_3)_2CO-C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5 + H_2O = CH(OCH_3)_2-CO-CH(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_2H_5OH$ ausgedrückt. Die Ausbeute an den Ketonen ist keine gute, da der übergehende Methylalkohol noch viel von den Ketonen gelöst enthält, welche durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden können. Setzt man aber zum überdestillirten Methylalkohol gepulvertes Chlorcalcium hinzu und zieht den entstandenen Brei mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung noch eine beträchtliche Menge an Keton. — Erhitzt man den *Diäthylacetessigäther* mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 120 bis 130°, so tritt keine Reaction ein; bei 190 bis 200° wird der Aether jedoch zersetzt unter Bildung von Ammoniumcarbonat und Diäthylketon (Siedepunkt 135 bis 137°).

Von L. Knorr's[1]) synthetischen Versuchen mit dem *Acetessigäther*[2]) sind die wesentlichen Resultate bereits mitgetheilt. Die früher als β-Phenylamido-α-crotonsäure angesehene *Anilacetessigsäure*, $CH_3-C(NHC_6H_5)=CH-CO_2H$, wird jetzt als *Anilid* der *Acetessigsäure*, $CH_3CO-CH_2CONHC_6H_5$, aufgefafst. Es schmilzt bei 85° und zersetzt sich bei der Destillation in symmetrischen Diphenylharnstoff. Sein *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{10}NO_2)_2Cu_3O_2$, fällt als grüner Niederschlag aus. Mit Brom liefert es *Monobromacetessigsäureanilid*, $C_{10}H_{10}NO_2Br$. Werden 2 Thle. Anilid in 120 Thln. Schwefelsäure (1 : 20) vertheilt und 1 Thl. Natriumnitrit zugefügt, oder

---

[1]) Ann. Chem. 236, 69. — [2]) JB. f. 1883, 1325; f. 1884, 1373; f. 1885, 805.

löst man das Anilid in Natronlauge und läfst in die Lösung Natriumnitrit einfliefsen, so erhält man *Isonitrosoacetessigsäureanilid*, $CH_3CO-C=(NOH)CONHC_6H_5$, in Prismen vom Schmelzpunkt 99 bis 100°, welche in Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Bei der Reduction der Isonitrosoverbindung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht eine in Wasser unlösliche *Verbindung*, $C_{20}H_{20}N_2O_4$, welche bei 212 bis 215° schmilzt. Wird Isonitrosoacetessiganilid gemeinschaftlich mit dem Ester oder Anilid der Acetessigsäure reducirt, so gewinnt man *Pyrrol*abkömmlinge. Durch Wasser entziehende Mittel verwandelt sich das Acetessigsäureanilid in *Oxylepidin* (*γ-Methylcarbostyril*), $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-C(OH)=N-]$ (früher γ-Oxychinaldin genannt). Dasselbe schmilzt bei 222°, destillirt bei 270° (17 mm Druck) ohne Zersetzung und löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, nur spurenweise in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol. Bei der Behandlung des Oxylepidins mit Bromwasser oder durch Condensation des Bromacetessigsäureanilids mittelst concentrirter Schwefelsäure entsteht *Monobromoxylepidin*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=CBr-C(OH)=N-]$ (früher Methylbromoxychinolin). Wird Oxylepidin mit Zinkstaub destillirt, so geht *γ-Lepidin* über, welches zu Cinchoninsäure oxydirt werden kann. Phosphorchlorid verwandelt das Oxylepidin in *Monochlorlepidin*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-CCl=N-]$, welches durch Jodwasserstoffsäure in Lepidin, durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Oxylepidin übergeht. Bei der Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf Oxylepidin entstehen zwei isomere Verbindungen, $C_{11}H_{11}NO_2$. Die eine, das *Methoxylepidin*, $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-C(OCH_3)=N-]$, wird auch aus Chlorlepidin und Kaliummethylat als ein bei 275 bis 276° (corr.) siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten. Die andere Base, das *Methyllepidon* (*Dimethylpseudocarbostyril*), $C_6H_4=[-C(CH_3)=CH-CO-N(CH_3)-]$, bildet sich aufser auf dem angegebenen Wege auch noch durch Condensation von *Methylanilin* mit *Acetessigäther* und sehr leicht bei der Erhitzung des *Methoxylepidins* im Rohr auf 280 bis 290°. Es schmilzt bei 130 bis 132°, destillirt bei 290° (250 mm Druck), ist schwer in Aether und Wasser, leicht in

Alkohol, Benzol, Chloroform und Säuren löslich und wird durch Natriumamalgam zu einer bei 258° schmelzenden Verbindung reducirt. Mit Bromwasser verbindet es sich zu *Monobrommethyllepidon*, $C_{11}H_{10}BrNO$, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte 172°. Mit trockenem Brom bildet es wahrscheinlich ein orangerothes Dibromadditionsproduct. *Aethoxylepidin* wird beim Erhitzen des Chlorlepidins mit alkoholischem Kali als ein bei 250° (342 mm Druck) siedendes Oel erhalten, welches krystallinisch erstarrt und dann bei 51° schmilzt. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in kugelförmig gruppirten Nadeln.

Derselbe[1]) hat ferner aus dem *Acetessigester* und *Diacetbernsteinsäureester* eine Reihe neuer *Pyrrolderivate* erhalten. Wird eine Lösung von 12 Thln. salzsaurem Hydroxylamin und 24 Thln. Natriumacetat zu einer Lösung von 30 Thln. Diacetbernsteinsäureester in Eisessig gefügt, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt, dann das Rohproduct aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man *(1)-Oxy-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{17}NO_5$ [2]). Der Ester ist leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, nicht löslich in Säuren; er schmilzt bei 98 bis 100°. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{16}NO_5K$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Aethers und Kaliumäthylats sowie Hinzufügen von etwas Aether als weifser Niederschlag aus. Kocht man den Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali, bis in einer Probe auf Wasserzusatz keine Esterabscheidung mehr eintritt, so krystallisirt nach dem Uebersättigen der Lösung mit Essigsäure *Oxydimethylpyrroldicarbonestersäure*, $C_{10}H_{13}NO_5$, in moosartig verzweigten Nadeln aus. Aus Alkohol wird sie in derben Krystallen vom Schmelzpunkte 185° erhalten. Wird die Lösung des Dicarbonsäureesters mit überschüssiger Natronlauge mehrere Stunden gekocht, so scheidet sich nach dem Ansäuern aus der Flüssigkeit *(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3)-carbonsäure*, $C_7H_9NO_3$, in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 138° aus. Die Säure ist leicht

---

[1]) Ann. Chem. **236**, 290. — [2]) Die Stellung der Substituenten am Pyrrolring wird durch Zahlen im Sinne des Schemas $N_1\langle{}^{C_2-C_3}_{C_5-C_4}$ bezeichnet.

löslich in Alkohol, schwer in Wasser. *Oxydimethylpyrrolcarbonsäureäther*, $C_9H_{13}NO_3$, wird aus der Dicarbonestersäure durch Erhitzen auf 190° erhalten: $C_{10}H_{13}NO_5 = CO_2 + C_9H_{13}NO_3$. Auch die Monocarbonsäure verliert beim Erhitzen auf 140° 1 Mol. Kohlensäure und geht in *(1)-Oxy-(2, 5)-dimethylpyrrol*, C_6H_9NO, ein dickflüssiges Oel, über. In Wasser und Säuren ist dasselbe schwer, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Kochen. — L. Knorr und A. Franzen[1]) erhielten ferner beim Erhitzen der Trimethylpyrroldicarbonsäure auf 258 bis 260° *(1, 2, 5)-Trimethylpyrrol*, $C_7H_{11}N$, ein farbloses, bei 173° (corr.) siedendes Oel, welches in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Das *(1,2,5)-Phenyldimethylpyrrol*, $C_{12}H_{13}N$, wurde durch Destillation seiner Dicarbonsäure dargestellt und gleicht in seinen Eigenschaften dem Trimethylpyrrol. Es schmilzt bei 51 bis 52° und destillirt bei 252° (corr.) *(1)-β-Naphtyl-(2, 5)-dimethylpyrrol*, $C_{16}H_{15}N$, bildet sich beim Erhitzen seiner Dicarbonsäure über 260°, es schmilzt bei 71° und siedet bei 341° (corr.). Der *(1)-α-Naphtyl-(2,5)-dimethylpyrrol-(2,4)-dicarbonsäureäther*, $C_{22}H_{23}NO_4$, hat den Schmelzpunkt 91 bis 92°. Von den Salzen der *α-Naphtyldimethylpyrroldicarbonsäure*, $C_{18}H_{15}NO_4$, welche sich bei 244° zersetzt, wurde das *neutrale Kaliumsalz*, $C_{18}H_{13}NO_4K_2$, das *neutrale Baryumsalz*, $C_{18}H_{13}NO_4Ba$, und das *saure Silbersalz*, $C_{18}H_{14}NO_4Ag$, dargestellt. *(1)-α-Naphtyl-(2,5)-dimethylpyrrol*, $C_{16}H_{15}N$, schmilzt bei 123°, siedet bei 310 bis 315° (corr.) und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser. Durch Verseifung des *Methylphenyl-(1)-amido-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureäthers*, welcher durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylphenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester in Eisessiglösung erhalten wird, gewinnt man die freie *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{16}N_2O_4$, in prismatischen Nadeln. Bei 231° zerfällt sie in Kohlensäure und *Methylphenyl-(1)-amido-(2,5)-dimethylpyrrol*, $C_{13}H_{16}N_2$, ein farbloses Oel, welches bei 310°

---

[1]) Ann. Chem. 236, 303; siehe auch JB. f. 1885, 805.

(corr.) siedet und zu einer weifsen, bei 41° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Kocht man äquivalente Mengen Diacetbernsteinsäureester und m-Toluylendiamin in Eisessiglösung, so bildet sich *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol-(3, 4)-dicarbonsäureäther*, $C_{19}H_{24}N_2O_4$, in derben Prismen vom Schmelzpunkte 134°. Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali erhält man die freie *Dicarbonsäure*, $C_{15}H_{16}N_2O_4 . 2H_2O$, in gelben Blättchen. Sie löst sich leicht in Mineralsäuren und Alkalien, Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Wird sie auf 203° erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure und *m-Monoamido-(1)-tolyl-(2, 5)-dimethylpyrrol* vom Schmelzpunkte 73° und Siedepunkte 322° (corr.). Erhitzt man dagegen m-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureäther in Eisessiglösung auf 150 bis 160°, so resultirt *(1)-Toluylendi-(2,5)-dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureester*, welcher durch Verseifung in die freie *Dicarbonsäure*, $C_{23}H_{22}N_2O_8$, übergeführt wurde. Bei 248° zerfällt die Säure in Kohlensäure und ein schweres Oel (*Toluylendi-dimethylpyrrol ?*). Der früher beschriebene Dimethylpyrroldicarbonsäureester [1]) bildet sich nicht, wie früher angenommen wurde, durch Reduction des Isonitroso-β-imidobuttersäureäthers, sondern entsteht mit 30 Proc. Ausbeute, wenn man 7 Thle. Acetessigester, in Eisessig gelöst, mit 2 Thln. Natriumnitrit (1/2 Aequiv.) in concentrirter Lösung unter Abkühlung versetzt und das entstandene Gemisch äquivalenter Mengen von Acet- und Nitrosoacetessigester mit 25 Thln. Zinkstaub unter Kühlung vermischt und schliefslich kocht. Das Pyrrolderivat fällt aus der heifs filtrirten Lösung auf Wasserzusatz in Nadeln aus. Der erhaltene *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureäther* stellt ein Isomeres des symmetrischen (2,5)-Dimethylpyrrol-(3,4)-dicarbonsäureesters dar. Er schmilzt bei 134 bis 135°, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, zeigt keine basischen Eigenschaften und giebt ein *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{16}NO_4K$. Kocht man den Ester mit wässeriger Natronlauge, so erhält man *(2, 4)-Dimethylpyrrol-*

---

[1]) JB. f. 1883, 618.

(3, 5)-dicarbonsäure, $C_8H_9NO_4$, in krystallinischen Flocken, die sich bei Gegenwart von Säuren rasch roth färben. Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali entsteht *(2, 4)-Dimethylpyrroldicarbonestersäure*, $C_{10}H_{13}NO_4$. Diese krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 202° unter Kohlensäureabgabe und Bildung von *(2, 4)-Dimethylpyrrolmonocarbonsäureäther*, $C_9H_{13}NO_2$, ein Oel vom Siedepunkte 291° (corr.) und Schmelzpunkte 75 bis 76°, schmelzen. Der Monocarbonsäureester ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und geht durch Verseifung mit wässerigem Kali in die *Monocarbonsäure*, $C_7H_9NO_2$, vom Schmelzpunkte 183°, über. Die Säure zerfällt beim Erhitzen glatt in Kohlensäure und *(2, 4)-Dimethylpyrrol*, C_6H_9N. Dasselbe siedet bei 171° (corr.), zeigt hellblaue Fluorescenz und einen süfslichen, beifsenden Geruch, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und besitzt sowohl schwach sauren als schwach basischen Charakter. *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid-(5)-carbonsäureäther*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, wird gewonnen, wenn man gleiche Moleküle Acetessiganilid und Nitrosoacetessigester in Eisessig löst und unter Abkühlung überschüssigen Zinkstaub hinzufügt. Das Esteranilid schmilzt bei 216° und ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so geht es in *(2, 4)-Dimethylpyrrol* über. Kocht man das Esteranilid mit alkoholischem Kali, so erhält man *Dimethylpyrroldicarbonanilidsäure*, $C_{14}H_{14}N_2O_3$, in feinen Nadeln, welche bei 180° erweichen und bei 198° unter Kohlensäureabgabe sich zersetzen. Wie beim Schmelzen, so verliert die Säure auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure und geht in das *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureanilid*, $C_{13}H_{14}N_2O$, ein rothes Oel, welches zu einem spröden Glase vom Schmelzpunkte 80° erstarrt, über. *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3)-carbonsäureester-(5)-carbonsäureanilid*, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, welches durch Reduction äquivalenter Mengen von Nitrosoacetessiganilid und Acetessigester in essigsaurer Lösung erhalten wird und, aus Alkohol umkrystallisirt, Nädelchen vom Schmelzpunkte 180° bildet, sowie ferner *(2, 4)-Dimethylpyrrol-(3, 5)-dicarbonsäureanilid*, $C_{20}H_{19}N_3O_2$, welches in

gleicher Weise aus Acetessiganilid und Nitrosoacetessiganilid entsteht, geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure *(2, 4)-Dimethylpyrrol.*

Nach O. Davidoff[1]) wird beim Erhitzen äquivalenter Mengen von entwässertem, bernsteinsaurem Kali und Aethylenbromid mit absolutem Alkohol auf 150° nicht Bernsteinsäureäthylenester, wie v. Richter[2]) gefunden, sondern *Bernsteinsäure-Aethyläther* erhalten. Aus dem zwischen 100 und 240° übergehenden Antheile der Reactionsflüssigkeit wurde durch fractionirte Destillation eine Fraction von 215 bis 218,5° abgeschieden, welche sich als Bernsteinsäureäthylester erwies.

Nach A. Reissert[3]) sind die bei der Einwirkung von *Anilin* auf *Dibrombernsteinsäure*[4]) in heifser wässeriger Lösung erhaltenen *Verbindungen* $C_{16}H_{12}N_2O_2$ und $C_{16}H_{12}N_2O_3$ identisch mit den von A. Michael[5]) als Anil resp. saures Anilid der Phenylamidomaleïnsäure beschriebenen Verbindungen. Läfst man auf die beiden Körper Natronlauge längere Zeit einwirken, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung aus beiden die gleiche *Säure* [*Anilidoacrylsäure*, $C_6H_5NH(C_2H_2)-CO_2H$?].

Th. Curtius und F. Koch[6]) haben eine Reihe neuer Derivate der *Diazobernsteinsäure*[7]) dargestellt. Durch Reduction des Diazobernsteinsäureäthers mittelst Zinkstaub und Ammoniak erhält man *Asparaginsäure-Aethyläther*. Die Diazobernsteinsäure besitzt daher die Constitutionsformel $CO_2H-C(=N_2)-CH_2CO_2H$. Das erhaltene *asparagins. Kupfer*, $[CH(NH_2)CO_2, CH_2CO_2]Cu . 3 H_2O$, krystallisirte in himmelblauen Nadeln[8]). *Diazosuccinaminsäure-Methyläther*, $NH_2-CO-C(N_2)-CH_2-CO_2CH_3$, wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther in langen, goldgelben Prismen vom Schmelzpunkte 84° gewonnen. *Fumaraminsäure-* und *Malaminsäureäther* bilden sich gleichzeitig bei der Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther durch schwach angesäuertes Wasser in der Kälte. Die *Malaminsäure*, HO_2C-CH_2

---

[1]) Ber. 1886, 409. — [2]) JB. f. 1879, 319. — [3]) Ber. 1886, 1644. — [4]) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren. — [5]) Dieser JB. S. 1294. — [6]) Ber. 1886, 2460. — [7]) JB. f. 1885, 1033. — [8]) Vgl. dagegen Ritthausen, JB. f. 1869, 807.

$-CH(OH)CONH_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen vom Schmelzpunkte 146° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. *Malaminsäure-Methyläther*, $NH_2CO-CH(OH)-CH_2-CO_2CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Blättern, welche bei 105° schmelzen und in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich sind. *Fumaraminsäure-Methyläther*, $C_2H_2=(CONH_2, CO_2CH_3)$, krystallisirt aus Wasser in kleinen, farblosen Tafeln, welche bei 160 bis 162° schmelzen und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Der Aether geht durch die Einwirkung von wässerigem Ammoniak in *Fumaramid*, $C_2H_2=(CO_2NH_2)_2$, über. *Benzoylmalaminsäure-Aethyläther*, $NH_2CO-CH(O-CO-C_6H_5)-CH_2CO_2CH_3$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Diazosuccinaminsäureäther auf 140 bis 150°; er bildet, aus Aether umkrystallisirt, farblose, klinobasische Rhomboëderformen, welche bei 96 bis 97° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Er löst sich in concentrirter Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Beim Erhitzen des Aethers mit Säuren tritt Abspaltung von Benzoësäure ein. Der *Methyläther* bildet farblose, in Aether leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkte 78 bis 80°. Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-Aethyläther*, $NH_2CO-CJ_2-CH_2CO_2C_2H_5$, wird durch Einwirkung von Jod auf Diazosuccinaminsäureäther in ätherischer Lösung in langen, grünlichweifsen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln gewonnen. Die Krystalle erweichen bei 128° und sind bei 132° völlig geschmolzen. Der unsymmetrische *Dijodsuccinaminsäure-Methyläther*, sowie die unsymmetrischen *Dibromsuccinaminsäure-Aethyl-* und *-Methyläther* sind gelbliche Oele, welche nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

A. Piutti[1]) fand ein neues *Asparagin*, als Er aus Wickenkeimlingen dargestelltes Rohasparagin umkrystallisirte. Aus 20 kg Rohasparagin wurden 300 g süfs schmeckender Krystalle erhalten, aus welcher Quantität dann durch weiteres Umkrystallisiren 200 g linkshemiëdrischer, geschmackloser und 100 g rechtshemiëdrischer,

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 275; Ber. 1886, 1691; Compt. rend. 103, 134.

intensiv süfs schmeckender Krystalle abgesondert werden konnten. Die Krystallformen des neuen Asparagins sind das vollkommene Spiegelbild des bereits lange bekannten; die wässerige Lösung des neuen Asparagins ist *rechtsdrehend* und bei gleicher Concentration entspricht sein Drehungsvermögen fast genau demjenigen des linksdrehenden, gewöhnlichen Asparagins. Um die Frage zu studiren, ob auch eine chemische Isomerie vorliegt, wurden von beiden Asparaginen eine Reihe analoger Verbindungen dargestellt, welche jedoch keine Unterschiede in ihrem Krystallhabitus und chemischen Verhalten zeigen und in wässeriger Lösung stets dasselbe Drehungsvermögen, aber im entgegengesetzten Sinne, besitzen. Die meisten dieser Verbindungen zersetzen sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Schmelzung oder ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt ist in beiden Reihen derselbe. Beide Asparagine liefern, mit Salzsäure (spec. Gewicht 1,107) auf 170 bis 180° erhitzt, *inactive Asparaginsäure*, welche mit der von Dessaignes aus saurem, äpfelsaurem Ammoniak bereiteten identisch ist. Während die beiden activen Asparaginsäuren sich zu einer inactiven Asparaginsäure vereinigen, konnte ein solches Resultat bei den beiden Asparaginen nicht erzielt werden. Man könnte daraus folgern, dafs die beiden Asparagine verschiedene chemische Constitution besitzen, und zu Gunsten dieser Auffassung spricht auch noch die Verschiedenheit des Geschmackes beider Asparagine.

Pasteur[1]) erblickt die wahrscheinliche Ursache des verschiedenen Geschmackes der beiden *Asparagine*[2]) darin, dafs, wie zwei unsymmetrische, entgegengesetzt drehende Körper mit inactiven Substanzen zu inactiven, äufserst ähnlichen, ja identischen Verbindungen zusammentreten (während die nämlichen beiden Körper mit anderen unsymmetrischen, entgegengesetzt drehenden Stoffen sich zu von einander verschiedenen Verbindungen vereinigen), bei der Sinneswahrnehmung die *Nervensubstanz* selber die Rolle des anderen activen, asymmetrischen Stoffes spielt und auf diese Weise einmal den süfsen, das andere Mal den fast faden Geschmack verursacht.

---

[1]) Compt. rend. 103, 138. — [2]) Piutti, s. oben.

Semenoff[1]) gelang die Ueberführung der *Maleïnsäure* in *Fumarsäure*, indem Er eine wässerige Lösung von Maleïnsäure auf 100 bis 130° erhitzte. Dagegen verwandelt sich eine wässerige Lösung von maleïnsaurem Natron, während 10 Stunden auf 130 bis 135° erhitzt, nicht in fumarsaures Salz. Wird Maleïnsäureanhydrid bis gegen 200° erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von Gasen und kohligen Substanzen.

G. del Zanna[2]) verglich die unlöslichen Producte, *Fumarimide*, welche durch Erhitzen von Asparagin, der Ammoniaksalze der Aepfel- und Fumarsäure, des Asparagins und der Asparaginsäure mit Phenol erhalten werden. Wird fein gepulvertes, bei 100° getrocknetes *Asparagin* während einiger Stunden auf 180 bis 190° erhitzt, so erhält man nach dem Waschen des Reactionsproductes mit Wasser, Alkohol und Aether eine rothgefärbte Masse, welche sehr wenig löslich in Wasser und nicht löslich in Alkohol und Aether ist. Der erhaltene *Körper*, $4 C_4H_3NO_2 . H_2O$, stimmt mit der *Verbindung* $C_{16}H_{14}N_4O_9$ von Schaal[3]) überein. Getrocknetes und gepulvertes *äpfelsaures Ammonium* wurde im Oelbade auf 160 bis 170° erhitzt. Das durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Product ist roth gefärbt und zeigt alle Eigenschaften des von Dessaignes[4]) und Pasteur[5]) erhaltenen Productes. Wird *fumarsaures Ammonium* acht bis neun Stunden lang auf 200 bis 210° erhitzt, so erhält man, indem Ammoniak und Wasser abgeschieden werden, als Rückstand eine gelbe, leicht zerreibliche Masse, welche gleichfalls die Eigenschaften der Dessaignes'schen Verbindung hatte. Diese *Verbindung*, $(C_4H_3NO_2)_x$, schmilzt noch nicht über 300° und giebt, auf 280° erhitzt, Ammoniak ab. Erhitzt man *Asparagin* mit *Phenol*, so erhält man in diesem Falle ein weifses Product. Dieses *Fumarimid*, $4(C_4H_3NO_2) . H_2O$, bildet ein in kochendem Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich in Mineralsäuren löst und aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt wird. Wird es mit Zinkstaub destillirt, so erhält man Ammoniak, Blausäure und pyrrolähnliche Verbindungen.

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 46, 816. — [2]) Ann. chim. farm. [4] 3, 84. — [3]) JB. f. 1871, 738. — [4]) JB. f. 1850, 414. — [5]) JB. f. 1853, 388.

Aus seiner ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die *Silberverbindung* $C_8H_5N_2O_4Ag$. Dasselbe Fumarimid erhält man auch beim Erhitzen von *Asparaginsäure* mit Phenol. Identisch sind somit die Verbindungen aus fumarsaurem Ammoniak, Asparagin und Asparaginsäure mit Phenol. Man kann annehmen, dafs Asparagin und Phenol sich zu *Phenylasparaginsäure*, $C_2H_3(NH_2CO_2H)(CO_2C_6H_5)$, vereinigen, welche dann in Wasser, Phenol und Fumarimid zerfällt. Zanna hält es nicht für wahrscheinlich, dafs die nach den drei Methoden erhaltenen Verbindungen das wahre *Fumarimid*, $(CHCO)_2{=}NH$, sind. Ebensowenig wahrscheinlich ist es, dafs die Verbindungen von Dessaignes, Pasteur und Wolff[1]) das wahre Fumarimid repräsentiren, welches mit Säuren Fumarsäure und nicht wie die ersteren Verbindungen Asparaginsäure geben müfste. Die grofse Stabilität dieser Verbindungen, ihre Umwandlung zu Asparaginsäure und die Silberverbindung $C_8H_5N_2O_4Ag$ deuten darauf hin dafs ihre Constitution durch die Formel CO=(–NH–)=CH–CH–CO–CO–CH–CH(–NH–)CO, ausgedrückt werden kann.

A. Piutti[2]) fand, dafs die aus der *Phtalylasparaginsäure*[3]) mit secundären Basen erhaltenen Fumarsäurederivate, die *Fumaride* und *Succinide*, mit den direct aus der Maleïn- und Fumarsäure dargestellten identisch sind. Durch die Einwirkung der Maleïn- und *Fumarsäure* auf *Diphenylamin* werden dieselben Producte gewonnen. *Diphenylfumarinsäure*, $(C_6H_5)_2NCO{-}CH{=}CH{-}CO_2H$, wird vorwiegend erhalten, wenn man beim Zusammenschmelzen der Componenten die Temperatur nicht über 210° steigen läfst. Die Schmelzmasse wird mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit verdünnter Ammonflüssigkeit geschüttelt, die Lösung des so erhaltenen Ammoniaksalzes eingedampft und dann mit verdünnter Essig- oder Salpetersäure zersetzt. Die Säure fällt als ein rasch erhärtendes Harz aus. Beim Verdunsten der Mutterlauge schiefst sie jedoch in kleinen, rosettenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 120 bis 121° an. Die Säure ist sehr

---

1) JB. f. 1850, 415. — 2) Gazz. chim. ital. 16, 153. — 3) Siehe diesen JB.: aromatische Säuren.

leicht löslich in Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Kupferacetat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen grüngelben Niederschlag. Mit Brom vereinigt sie sich zu einem krystallinischen Producte. Erhitzt man 2 Thle. *Maleïnsäure* mit 5 Thln. Diphenylamin auf 220 bis 230°, zieht den Schmelzkuchen mit Aether aus und löst den nach der Aetherbehandlung zurückbleibenden Rückstand in heifser Essigsäure, so krystallisirt *Diphenylaminfumarid*, $[(C_6H_5)_2N]_2{=}C{-}(O){-}CO{-}CH{=}CH$, in platten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 275 bis 276° heraus. Wird das Fumarid mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, so erhält man einen in breiten, glänzenden Tafeln krystallisirenden, bei 214° schmelzenden Körper. Aus beiden Säuren und Methylanilin erhält man auf dieselbe oben angegebene Weise *Methylphenylfumarinsäure*, $(CH_3, C_6H_5)NCO{-}CH{=}CH{-}CO_2H$, und *Methylphenylaminfumarid*, $[(CH_3, C_6H_5)N]_2{=}C{-}(O){-}CO{-}CH{=}CH$. Die Fumarinsäure entsteht vorwiegend bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur und bei Anwendung von weniger als 2 Mol. Methylanilin. Wird die Schmelzmasse wie oben angegeben behandelt, so entsteht eine ölige Säure, welche sich in ein braunes Harz verwandelt. Aus der Mutterlauge erhält man durchsichtige, bis 3 cm lange Prismen mit 1 Mol. Wasser, welche ihr Wasser erst bei 128° verlieren. Die ölige Säure kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls in Krystallen gewonnen werden. Dieselbe ist sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in Wasser. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, wird in sternförmig gruppirten Prismen erhalten. Fügt man der ätherischen Säurelösung eine Lösung von Brom in Aether hinzu, so bildet sich die *Dibromverbindung* $C_{11}H_{11}Br_2N_2O_3$ in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 178°. Das Methylphenylaminfumarid wird auch beim Erhitzen von Methylphenylfumarinsäure mit Methylanilin und Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol in glänzenden, sternförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkte 187,5 bis 188° gewonnen. Es ist sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem, leicht löslich in Chloroform und schwer in Aether. Wird es mit Salzsäure auf 180° erhitzt, so

erhält man Fumarsäure. Mit Brom giebt es die *Bromverbindung* $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$ [1]. — Bei der Einwirkung von *Maleïnsäure* auf Aethylanilin erhält man in Aether gänzlich unlösliche Producte, welche aus keinem Lösungsmittel krystallisiren. Erhitzt man *Bernsteinsäure* (1 Mol.) und Methylanilin (2 Mol.) während mehrerer Stunden auf 235°, löst das Reactionsproduct in kochendem Alkohol, fügt dann zur Lösung bis zur beginnenden Trübung heifses Wasser, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Tafeln des *Methylphenylaminsuccinids*, $[(C_6H_5, CH_3)N]_2{=}C{-}(O){-}CH_2{-}CH_2CO$, vom Schmelzpunkt 156,5° aus. Das Succinid krystallisirt aus Aether in kleinen Prismen. Auch die *Bernsteinsäure* wirkt wie die Maleïnsäure auf Aethylanilin sehr wenig ein. Es gelingt jedoch durch Erhitzen der beiden Substanzen auf 270°, das *Aethylphenylaminsuccinid*, $[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2{=}C{-}(O){-}CH_2{-}CH_2{-}CO$, in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 106° zu erhalten. Durch Kochen mit starker Kalilauge wird das Succinid in seine Componenten zerlegt.

E. Schmidt [2]) untersuchte die Calciumsalze der *Aepfelsäure*, welche aus dem Saft von *Bryophyllum* (Nachtpflanze) (I), von Bryophyllum (Lichtpflanze) (II) und *Sempervivum* (III) durch Zusatz von 96 procentigem Alkohol ausgeschieden wurden. Die Lösung des Calciumsalzes (I) in verdünnter Salpetersäure schied nach kurzer Zeit das *saure Salz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca$, ab, welches mit 6 Mol. Wasser krystallisirt, nicht, wie vielfach angegeben, mit 8 Molekülen. Die salpetersaure Lösung der Calciumsalze (II) und (III) konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Diese Salze wurden zunächst in die Bleisalze verwandelt, letztere durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltenen freien Säuren in die sauren Ammoniaksalze übergeführt, welche nach dem Verdunsten nur zähe, durchsichtige Massen lieferten. Die Lösung der sauren Ammoniaksalze wurde daher neutralisirt und mit Silbernitrat partiell gefällt. Das aus dem Calciumsalze (II) gewonnene *Silbersalz*, $C_4H_4O_5Ag . 5H_2O$, bildet ein weifses, zum

---

[1]) Siehe diesen JB.: aromat. Säuren. — [2]) Arch. Pharm. [3] 24, 535.

Theil krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. Die aus dem Silbersalze durch Schwefelwasserstoff dargestellte Säure ist ein farbloser Syrup, der beim Stehen undeutliche Krystalle ausscheidet und dessen wässerige Lösung optisch linksdrehend ist. Die Säure stimmt mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren überein. Die aus dem Bryophyllumsafte abgeschiedenen Calciumsalze verhalten sich also verschieden, je nachdem zu ihrer Darstellung Dunkel- oder Lichtpflanzen Verwendung fanden. Das aus dem Sempervivum dargestellte Silbersalz wurde nicht näher untersucht.

Fr. Iwig und O. Hecht[1]) theilen einige Notizen über die *Calciumsalze* der *Aepfelsäure* mit. Das *saure Salz*, $(C_4H_5O_5)_2Ca$, krystallisirt mit 6 Mol. Wasser[2]). Der Wassergehalt ist nicht direct bestimmbar, da das Salz beim Trocknen kein constantes Gewicht annimmt. Die Löslichkeit des sauren Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht grofs, wächst rasch mit steigender Temperatur bis 60° und nimmt dann ebenso schnell ab. Das *neutrale Salz*, $C_4H_4O_5Ca$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Wasser, scheidet sich aber aus warmer Lösung mit 1 bis 2 Mol. Wasser aus. Die Löslichkeit des neutralen Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur am gröfsten, nimmt bei wachsender Temperatur bis 60° ab und steigt dann wieder an. Das *basische Salz*, $C_4H_4O_5Ca_2(OH)_2 . 9H_2O$ (?), ist eine kleisterartige Masse und wird erhalten, wenn man verdünnte Kalkmilch (enthaltend 1 Mol. CaO) mit einer Lösung von $^1/_2$ Mol. Aepfelsäure versetzt.

A. Scacchi[3]) fand, dafs die Krystallformen des *sauren traubensauren Ammoniums* und *Kaliums*, welche Wyrouboff[4]) dem triklinen Systeme zugewiesen, monoklin sind und zwar auch in Bezug auf ihre Zwillingsbildungen. Zwischen den triklinen Krystallen Wyrouboff's und den monoklinen Scacchi's besteht das Verhältnifs der Polysymmetrie. *Saures traubensaures Kali.* System: monoklin. $a : b : c = 1 : 0{,}6156 : 0{,}6455$. Formen: $A = (100)$, $B = (010)$, $c = (011)$, $d = (3\bar{1}0)$, $h = (1\bar{1}0)$, $f = (110)$, $i = (301)$,

---

[1]) Ann. Chem. 233, 166. — [2]) Vgl. Hagen, Ann. Chem. Pharm. 38, 263. — [3]) Zeitschr. Kryst. 11, 405. — [4]) JB. f. 1885, 1373.

k = (201), *l* = (101), *o* = (102), *p* = (111), *s* = (1$\bar{1}$1), *q* = (211), *r* = (011). *Saures traubensaures Ammoniak.* System: monoklin. *a* : *b* : *c* = 1 : 0,6156 : 0,6267. Dieselben Flächen wie am entsprechenden Kalisalze. Die beiden Salze sind ausgezeichnet spaltbar nach *C*, weniger deutlich nach *A*. Optische Axenebene parallel *C*. Stumpfe Bisectrix zu *f* unter beiläufig 37° und zu *h* unter 81° geneigt.

G. Wyrouboff[1]) berichtete über die Zusammensetzung und Krystallform einiger neuer *weinsaurer Salze*[2]). Im Gegensatze zu der Mehrzahl der Salze der Traubensäure sind die *traubensauren Salze* von der Formel $C_4H_4O_6Na\overset{I}{M}$ löslicher als die entsprechenden weinsauren Salze, aber die Curve ihrer Löslichkeit wird steiler oder weniger steil ansteigen. Zu ihrer Darstellung mufs man daher, um eine Spaltung in Tartrate zu verhindern, die Krystallisationstemperatur erhöhen oder erniedrigen. Durch ersteres Mittel konnte Scacchi das Salz, $C_4H_4O_6Na(NH_4) . H_2O$, darstellen. Um das Salz $C_4H_4O_6Na . K . 3H_2O$ zu gewinnen, mufs man nicht nur die Krystallisationstemperatur erniedrigen, sondern auch einen Ueberschufs des Kaliumsalzes, als des leichter löslichen Bestandtheiles, anwenden. Bei einer gegebenen Quantität des Lösungsmittels und einer bestimmten Temperatur müssen die äquivalenten Mengen der einfachen Salze zur Abscheidung gezwungen werden, um die Doppelsalze zu bilden, was man entweder durch Erhöhung der Temperatur, um die Ausscheidung des weniger löslichen Salzes zu verhindern, oder durch Vermehrung des löslicheren Bestandtheiles erreichen kann; darin liegt auch die Erklärung für die Spaltung der Doppelsalze der Traubensäure in die Doppelsalze der rechts- und linksdrehenden Weinsäuren, welche Spaltung Pasteur organischen Keimen zuschreibt. Es wurden folgende Salze der Traubensäure und inactiven Weinsäure dargestellt und krystallographisch untersucht. *Traubensaures Natrium-Ammonium*, $C_4H_4O_6Na(NH_4) . H_2O$. System: monoklin. *a* : *b* : *c* = 1,4813 : 1 : 0,4932. Winkel: γ = 94° 24′. Beobachtete Formen: *h*¹(100), *p*(001), *m*(110),

[1]) Ann. chim. phys. [6] 9, 220. — [2]) JB. f. 1885, 1373.

*o*¹(101), *o*³ᐟ²(302), *o*¹($\bar{1}$01), *d*¹ᐟ²(111), *b*¹ᐟ²($\bar{1}$11), *o*₃(211). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. *Traubensaures Natrium-Thalliumoxydul*, $C_4H_4O_6NaTl.2H_2O$. System: monoklin. $a:b:c = 1{,}385:1:0{,}5042$. Winkel: $\alpha = 89^0\,12'$; $\beta = 81^0\,11'$; $\gamma = 94^0\,24'$. Formen: *h*¹(100), *m*(1$\bar{1}$0), *t*(110), *a*¹($\bar{1}$01), *a*³($\bar{1}$03), *o*³(103), *i*³ᐟ²(023), *x*(213), *y*($\bar{2}$13). *Traubensaures Natrium-Kalium*, $C_4H_4O_6NaK.3H_2O$. System: monoklin. $a:b:c = 1{,}5573:1:0{,}43933$. Winkel: $\gamma = 97^0\,51'$. Beobachtete Formen: *h*¹(100), *g*¹(010), *h*²(310), *h*⁴ᐟ³(710), *a*¹($\bar{1}$01), *o*³(103), *k*(329), *l*($\bar{3}$29), *n*($\bar{3}$49), *q*(929). Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Doppelbrechung stark. *Traubensaures Lithium-Thalliumoxydul*, $C_4H_4O_6LiTl.2H_2O$. System: monoklin. $a:b:c = 1{,}5281:1:0{,}4817$. Winkel: $\alpha = 89^0\,20'$; $\beta = 88^0\,28'$; $\gamma = 94^0\,26'$. Beobachtete Formen: *h*¹(100), *g*¹(010), ⁵*h*($\bar{3}$20), *h*⁵(320), *e*²(012), *b*¹($\bar{1}\bar{1}$2), *u*($\bar{3}$16), *s*(316), *z*($\bar{6}$16). *Salze der inactiven Weinsäure. Weinsaures Natrium-Thalliumoxydul*, $(C_4H_4O_6NaTl)_2.5H_2O$. System: asymmetrisch. $a:b:c = 1{,}3782:1:0{,}4162$. Winkel: $\alpha = 82^0\,29'$; $\beta = 86^0\,25'$; $\gamma = 103^0\,39'$. *Weinsaures Natrium-Rubidium*, $(C_4H_4O_6NaRb)_2.5H_2O$. $a:b:c = 1{,}3956:1:0{,}4195$. Winkel: $\alpha = 81^0\,38'$; $\beta = 86^0\,56'$; $\gamma = 101^0\,54'$. Die beiden Salze sind isomorph. Die an den Salzen beobachteten Formen sind: *p*(001), *g*¹(010), ²*h*($\bar{3}$10), *h*²(310), *f*¹(112), *u*($\bar{3}$16), *v*(3$\bar{1}$6), *w*($\bar{3}\bar{1}$6), *r*($\bar{9}$16).

D. Klein[1]) hat einige, dem Brechweinstein entsprechende *Verbindungen der weinsauren Alkalien mit telluriger Säure* durch Krystallisation der vermischten Lösungen von Weinsäure und tellurigsaurem Alkali dargestellt. Dieselben verlieren bei 200⁰ 1 Mol. Constitutionswasser. *Weintellurigsaures Kali*, $(C_4H_4O_6)_2K_2TeO.H_2O$, wird erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kaltem Wasser von constanter Zusammensetzung erhalten. Es bildet ein weifses, amorphes Pulver; durch Kochen mit Wasser wird es unter Abscheidung von Tellurigsäureanhydrid zersetzt. Das analog dargestellte *Natriumsalz*, $(C_4H_4O_6)_2Na_2TeO.2H_2O$, bildet

[1]) Compt. rend. 102, 47.

eine weifse, voluminöse Masse, die aus mikroskopischen Kryställchen besteht, und verhält sich beim Kochen mit Wasser wie das Kaliumsalz. *Weintellurigsaures Lithium*, $(C_4H_4O_6)_2Li_2TeO . 2C_4H_5O_6Li . 2H_2O$, bildet eine aus verfilzten Nadeln bestehende Masse und ist schwierig zu reinigen; beim Krystallisiren aus warmem Wasser beginnt schon eine Reduction unter Blaufärbung der Flüssigkeit. — *Citrontellurigsaures Kalium*, $(C_6H_5O_7)_2K_2TeOH_2 . H_2O$, wird in analoger Weise dargestellt. Die zum Syrup verdunstete Lösung giebt einen weifsen Brei, der auf Thonplatten abgesogen und durch Wiederholung der Operation in kleinen, verwachsenen (regulären) Blättern erhalten wird. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

J. Joubert[1]) bemerkt zu der Mittheilung von E. Bichat[2]), dafs Er bereits vor zehn Jahren aus einer Lösung von *traubensaurem* (paraweinsaurem) *Natrium-Ammonium* vermittelst Durchleitens eines sorgfältig von Staub befreiten Luftstromes grofse, regelmäfsige, holoëdrische Krystalle des Salzes erhalten habe.

Guntz[3]) hat die Angabe von Clarke und Stallo[4]), dafs der Niederschlag, der in *Brechweinsteinlösungen* durch die äquivalente Menge einer starken Säure entsteht, alles *Antimon* enthalte und $Sb(OH)_3$ sei, nicht bestätigt gefunden. Der Niederschlag enthält aufser Antimonoxyd noch Weinsäure und Chlor (bei Anwendung von Chlorwasserstoff), seine Zusammensetzung ist abhängig von der Verdünnung der Lösungen, der Temperatur und dem Ueberschufs an Säure. Guntz operirte mit 8° warmen Lösungen von Brechweinstein, welche $^1/_3$ Aeq. im Liter, und von Salzsäure, welche $^1/_2$ Aeq. im Liter enthielten. Auf Zusatz von 1 bis 16 Aeq. Salzsäure zu 1 Aeq. Brechweinstein werden, bei stets gleichartiger Auswaschung des Niederschlages, 10,5 bis 58 Proc. der gesammten Antimonmenge gefällt. Mit Schwefelsäure ist die Fällung noch unvollständiger. In einer Brechweinsteinlösung, welche $^1/_{80}$ Aeq. im Liter enthält, entsteht durch obige Salzsäure überhaupt kein Niederschlag. Bei der Fällung

---

[1]) Compt. rend. 102, 507. — [2]) Dieser JB. S. 1. — [3]) Compt. rend. 102, 1472. — [4]) JB. f. 1880, 806, Anm. [1]).

einer ($^1/_8$ normalen) Brechweinsteinlösung mit $^1/_2$ normaler Kalilauge werden unter Anwendung von $^1/_4$ Aeq. Kali auf 1 Aeq. Brechweinstein 23 Proc. des Antimongehaltes gefällt, sodann mit steigender Kalimenge mehr, bis zu 96 Proc. bei Anwendung von 2 Aeq. Kali; bei weiterem Zusatze vermindert sich die niedergeschlagene Menge und wird bei 16 Aeq. Kali = 0. Der durch 2 Aeq. Kali gefällte Niederschlag enthält 82,81 Proc. Antimon, kommt also der Formel Sb_2O_3 nahe (ber. 83,33).

W. Wislicenus[1]) stellte den *Oxalessigäther*, $C_2H_5O_2C-CO-CH_2-CO_2C_2H_5$, dar, indem Er Oxalester (20 g) in 100 g absolutem Alkohol löste, Natriumdraht (3 g) eintrug und sodann Essigester (12 g) langsam zutropfen liefs. Nach 12 stündigem Stehen wurde die breiig gewordene Masse abfiltrirt, der Rückstand mit Aether gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene *Natriumverbindung*, $C_8H_{11}O_5Na$, bildet mikroskopisch kleine, verfilzte Nadeln. Ihre wässerige Lösung, welche nicht beständig ist, giebt mit Calcium- und Baryumchlorid, Kupfersulfat und Silbernitrat Niederschläge. Zersetzt man die Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich der *Oxalessigäther* als ein dickflüssiges, fast farb- und geruchloses Oel ab, welches sich beim Erhitzen zersetzt. Mit Eisenchlorid giebt seine verdünnte alkoholische Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung. Beim Kochen des Esters mit verdünnten Alkalien und Barytwasser entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit 10 procentiger Schwefelsäure spaltet er sich unter Kohlensäureabspaltung in Alkohol und *Brenztraubensäure*. Bei der Verseifung des Esters nach der Methode von Ceresole[2]) erhält man den *Monoäthyläther*, $C_6H_8O_5$, der *Oxalessigsäure* in Form kleiner, sternförmig gruppirter Nädelchen, welche bei 90° schmelzen und in Alkohol, Aether und Wasser sich sehr leicht lösen. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Versetzt man die ätherische Lösung des Oxalessigesters oder die wässerige Lösung seiner Natriumverbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin, so erhält man den *Phenylhydrazinoxalessigäther*

---

1) Ber. 1886, 3225. — 2) JB. f. 1882, 860.

in Blättchen, welche bei höherer Temperatur sich zersetzen: $C_8H_{12}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{14}H_{18}N_2O_4$. Kocht man denselben mit Wasser und verseift das erhaltene ölige Product mit Kalilauge, so bekommt man eine *Säure*, $C_{10}H_8N_2O_3$, welche die Reaction der Chinizinderivate zeigt: $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_2H_5OH + C_{12}H_{12}N_2O_3$ und $C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C_{10}H_8N_2O_3$. Die Säure liefert mit Eisenchlorid in heifser, wässeriger Lösung einen blauen Farbstoff, mit salpetriger Säure ein rothes Nitrosoderivat. Sie zersetzt sich bei 250° ohne zu schmelzen und löst sich leicht in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, kaum in Aether und kaltem Wasser.

J. Tafel[1]) erhielt *γ-Monoamidovaleriansäure*, $CH_3-CH(NH_2)-(CH_2)_2-CO_2H$, durch Reduction der *Phenylhydrazinlävulinsäure*. 20 g der letzteren Verbindung wurden in 20 g Alkohol (96 Proc.) gelöst und unter Umschütteln 700 g Natriumamalgam (2½ proc.) in Portionen von 10 bis 20 g eingetragen. Die Flüssigkeit wurde durch Zusatz von Eisessig stets sauer und durch Abkühlung auf 15° gehalten. Später wurde sie neutralisirt, im Vacuum zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit Aether gewaschen und mit überschüssiger Salzsäure eingedampft. Das salzsaure Salz wurde in das Platinsalz übergeführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingeengt, wobei die Amidosäure in weifsen Blättchen sich ausscheidet. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, im krystallisirten Zustande in Alkohol fast unlöslich, in Aether, Ligroïn und Benzol nicht löslich. Sie schmilzt bei 193°. Erhitzt man die Säure auf 250 bis 260°, so verflüchtigt dieselbe sich vollständig und geht in ihr *Anhydrid*, C_5H_9NO, über. Das Destillat wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Das bei 248° unzersetzt übergehende Anhydrid erstarrt in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, an der Luft zerfliefslichen Krystallen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn. Wird die wässerige Lösung des Anhydrids mit Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so entzieht

---

[1]) Ber. 1886, 2415.

Aether eine *Nitrosoverbindung.* Dasselbe, ein gelbes Oel, zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction. Destillirt man das Anhydrid mit Zinkstaub, so erhält man ein in Wasser unlösliches Oel, welches sämmtliche Pyrrolreactionen lieferte.

A. Menozzi und C. Belloni[1]) haben ein neues Homologes des Sarkosins, die *Normal-Methylamidovaleriansäure,* $CH_3-(CH_2)_2-CH(NHCH_3)-CO_2H$, dargestellt, indem Sie normalen Butylaldehyd und concentrirte Blausäure zuerst bei gelinder Wärme, dann bei 100° auf einander einwirken liefsen, hierauf die berechnete Menge Methylamin hinzufügten und das durch abermaliges Erwärmen auf 100° erhaltene Nitril durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Chlorhydrat der gesuchten Säure überführten. Durch Zerlegung des Chlorhydrats mit Silberoxyd, Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Flüssigkeit und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Weingeist erhält man die Säure rein. Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in langen, glänzenden Nadeln, aus Alkohol in abgeplatteten Nadeln und ist leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. Bei 110° beginnt sie zu sublimiren. Ihre Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und haben saure Reaction. Das *Nitrat* $C_6H_{13}NO_2 . HNO_3$, bildet durchsichtige Prismen, welche sich bei 100° gelb färben, das *Chlorhydrat,* $C_6H_{13}NO_2 . HCl$, Nadeln, welche bis 125° unverändert bleiben. Das *Sulfat,* $(C_6H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$, krystallisirt in kleinen, durchsichtigen Prismen, welche bei 120° noch keine Zersetzung erleiden. Das *Kupfersalz,* $(C_6H_{13}NO_2)_2Cu . 2H_2O$, blaue Prismen mit violettem Reflex, verliert sein Wasser bei 100°.

E. Schmidt[2]) verglich die von Renard[3]) aus den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums dargestellte *Säure,* $C_5H_{10}O_2$, mit der Methyläthyl- und Isopropylessigsäure und fand, dafs dieser Säure, $C_5H_{10}O_2$, eine gröfsere Uebereinstimmung mit der Methyläthylessigsäure zukommt. Das *Zink-*

---

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 108; Ber. (Ausz.) 1886, 823. — [2]) Arch. Pharm. [3] 24, 540. — [3]) JB. f. 1882, 1178.

salz, $(C_5H_9O_2)_2Zn$, krystallisirt in centimeterlangen, spiefsigen Nadeln, welche durch längeres Trocknen bei 100° zersetzt werden.

Derselbe[1]) fand in Gemeinschaft mit O. Sasse, dafs die *Angelikasäure* in der *Sumbulwurzel* als solche entweder gar nicht oder in nur ganz verschwindender Menge vorkommt. Zieht man jedoch die Sumbulwurzel mit Petroleumäther aus, so enthält der nach dem Verdampfen des letzteren zurückbleibende Balsam diejenige Substanz, als deren Spaltungsproduct die Angelikasäure anzusehen ist. Kocht man nämlich den Balsam mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, zieht den in Wasser gelösten und dann angesäuerten Rückstand mit Aether aus und unterwirft den Auszug der fractionirten Destillation, so erhält man in etwa gleicher Menge Angelika- und *Methylcrotonsäure*. Es darf somit angenommen werden, dafs bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Bestandtheile der Sumbulwurzel diese beiden Isomeren gleichzeitig gebildet werden, da ein Uebergang der Angelikasäure in die Methylcrotonsäure bei dem Versuche nur in geringem Mafse stattgefunden haben kann.

D. Ustinoff[2]) erhielt *β-Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C{=}CH-CO_2H$, durch Destillation der *β-Dimethyläthylenmilchsäure* (welche durch Oxydation des Allyldimethylcarbinols mittelst Kaliumpermanganat dargestellt wurde) mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Wasserabspaltung eintrat. Die durch Ueberführung in ihr Zinksalz gereinigte Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung dagegen in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 69,5 bis 70°. Das *Natriumsalz*, $C_5H_7O_2Na$, durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Natriumcarbonat erhalten, schied sich in weifsen, undurchsichtigen, baumartigen Aggregaten aus. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ca$, krystallisirt in langen, seidenglänzenden, zu Bündeln vereinigten Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_7O_2)_2Ba . 2H_2O$, scheidet sich in prismatischen, oft zu Warzen verwachsenen Krystallen, das *Zinksalz*, $(C_5H_7O_2)_2Zn . 4H_2O$, in stark glän-

---

[1]) Arch. Pharm. [3] **24**, 528. — [2]) J. pr. Chem. [2] **34**, 478; Ber. (Ausz.) 1886, 57; Bull. soc. chim. [2] **45**, 255 (Corresp.).

zenden, dünnen Nadeln ab. Das *Kupfersalz*, $(C_5H_7O_2)_2Cu.2H_2O$, bildet smaragdgrüne, rhombische Täfelchen, welche an der Luft verwittern. Das *Bleisalz*, $(C_5H_7O_2)_2Pb.H_2O$, wurde, ähnlich den vorhergehenden Salzen, durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit Bleicarbonat, in langen, seidenglänzenden, strahlig in Bündeln gruppirten Täfelchen erhalten. Das *Silbersalz*, $C_5H_7O_2Ag$, bildet farnkrautartig gruppirte Prismen. Das *Dibromid*, $(CH_3)_2=CBr-CHBr-CO_2H$, wird durch Eintragen von Brom in eine durch Eis gekühlte ätherische Säurelösung erhalten; es schmilzt bei 105 bis 106° und erstarrt wieder bei 76°.

H. G. Colmann und W. H. Perkin jun.[1]) haben das Kalksalz der *Tetramethylenmonocarbonsäure* der trockenen Destillation unterworfen. Wird ein Gemisch des Calciumsalzes (1 Thl.) mit gelöschtem Kalk (2 Thle.) in einem Bajonnetrohre langsam erhitzt, so entweicht eine grofse Menge Gas und es destillirt ein braunes Oel über. Aus 50 g Säure wurden so circa 25 g Oel und 5 Liter Gas erhalten. Zur Untersuchung des Gases wurde dasselbe durch Brom geleitet, wobei *Aethylenbromid* entstand; das durch Brom unabsorbirt gebliebene Gas ist ein Gemenge von Wasserstoff (81 bis 85 Proc.) und wahrscheinlich Kohlenoxyd (8 bis 9 Proc.) und Methan (3 bis 4 Proc.). Das bei der Destillation entstehende Oel geht zwischen 100 und 250° als farblose Flüssigkeit über. Durch wiederholtes Fractioniren konnte aus dem zwischen 180 bis 220° siedenden Antheile *Ditetramethylenketon*, $(CH_2)_3CH-CO-CH(CH_2)_3$, isolirt werden. Es entsteht nach der Gleichung $[(CH_2)_3CH-CO_2]_2Ca = CaCO_3 + (CH_2)_3CH-CO-CH(CH_2)_3$. Das Keton bildet ein farbloses, stark nach Pfeffermünze riechendes Oel, welches bei 204 bis 205° siedet. Mit Natriumdisulfit vereinigt es sich zu einer krystallinischen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Verbindung, welche durch Säuren momentan zersetzt wird. Mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt die verdünnte alkoholische Lösung des Ketons einen gelben, öligen Niederschlag. Wird die alkoholische Ketonlösung (1 g) mit überschüssigem Hydroxylamin acht Tage lang hingestellt, so scheidet

---

[1]) Ber. 1886, 3110.

sich das *Oxim*, $C_{19}H_{15}NO$, als farbloser, nicht erstarrender Syrup aus. Brom wirkt auf das Keton unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Die Fraction 120 bis 150° des ursprünglichen Oeles enthält einen bei 136 bis 137° siedenden *Körper*, C_5H_8O. Derselbe kann entweder *Tetramethylenaldehyd* oder *Acetyltetramethylen* sein. Er besitzt einen campherartigen Geruch, verbindet sich mit Natriumdisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, giebt mit Phenylhydrazin einen gelben, öligen Niederschlag und erleidet durch Kochen mit alkoholischem Kali keine Veränderung. Mit Hydroxylamin vereinigt sich die Substanz ebenfalls.

V. Meyer[1]) unterzog die sogenannte *α-Thiophensäure* und ihre Beziehungen zu den *beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens* einer eingehenden Untersuchung. Danach ergab sich, dafs die α- und β-Thiophensäure in ihren Eigenschaften wirklich verschieden sind, dafs aber alle Derivate der beiden Säuren in ihren physikalischen Eigenschaften absolut zusammenfallen und für identisch erklärt werden müfsten, wenn sie nicht die Eigenschaft besäfsen, dafs jedes aus der α-Säure dargestellte Derivat bei der Rückführung wieder α-Säure, jedes β-Derivat dagegen β-Säure lieferte. Die aus dem Thiophen des Theerbenzols gewonnene α-Säure zeigt dieselben Eigenschaften wie die aus synthetischem, aus Bernsteinsäure gewonnenem Thiophen dargestellte Säure. Die aus den beiden Amiden, Phenylharnstoffderivaten der Amide, aus den Nitrilen wieder erhaltenen α- und β-Thiophensäuren erwiesen sich *nicht* als verschieden. Bei der Oxydation des Theerthiotolens, einer Mischung von β- und γ-Thiotolen, entstand ebenfalls die α-Thiophensäure vom Schmelzpunkt 118°; sie ist demnach als eine *Krystallverbindung* von β- und γ-Thiophensäure anzusehen. Die α-Säure läfst sich auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Thln. *β-Thiotolen* und 3 Thln. *γ-Thiotolen* mit übermangansaurem Kali oxydirt. Die so erhaltene Säure zeigt den Schmelzpunkt 117 bis 117,5°, das bekannte Löslichkeitsverhältnifs, und der hieraus dargestellte Thiënoyl-

---

[1]) Ann. Chem. 236, 200.

phenylharnstoff ist identisch mit der gleichen Verbindung aus α-Säure. Durch die Oxydation von β- und γ-Thiotolen in verschiedenen Mischungsverhältnissen erhält man verschiedene, scheinbar einheitliche Thiophensäuren von constantem Schmelzpunkt und constanter Löslichkeit. Ein Gemisch von 1 Thl. β- und 2 Thln. γ-Thiotolen liefert eine Thiophensäure vom Schmelzpunkt 113 bis 114°, ein Gemisch von gleichen Thln. β- und γ-Thiotolen eine einheitlich krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 121°. Die Thatsache, dafs nur die entstehenden, nicht die fertig angewandten Säuren in Verbindung gebracht werden können, sowie die völlige Uebereinstimmung aller Derivate der Säuren bleiben noch unerklärt. Die bisher als *β-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°) und *γ-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 136°) bezeichneten Säuren müssen nun nach der Thiophenformel als α- resp. β-Säure bezeichnet werden. — Als Hauptergebnifs dieser gemeinsam mit Pendleton und Schleicher angestellten Untersuchung ergiebt sich, dafs in der Thiophengruppe eine Neigung zum Zusammenkrystallisiren isomerer Substanzen besteht, da sowohl die α- und β-Carbonsäuren, als die Tribromverbindung des α- und β-Thiotolens sowie wahrscheinlich die α- und β-Sulfosäuren solche einheitliche Verbindungen von constanten, physikalischen Eigenschaften liefern.

A. Damsky[1]) hat im Anschlusse an die Untersuchung von V. Meyer[2]) die jetzt als *β-Thiophensäure* bezeichnete Säure näher studirt. Zu ihrer Darstellung wurde sowohl β-Aethylthiophen, welches nach Volhard und Erdmann[3]) durch Destillation der Aethylbernsteinsäure mit Phosphortrisulfid bereitet wurde, als auch β-Thiotolen mit Kaliumpermanganat oxydirt. Am zweckmäfsigsten wendet man das β-Thiotolen in Portionen von 1 g an und läfst darauf eine Lösung von 6,7 g Natriumhydroxyd und 3,3 g Permanganat in 333 ccm Wasser einwirken. Die Ausbeute an β-Thiophensäure beträgt dann 8 Proc. der theoretischen Menge. Die Löslichkeit des *Baryumsalzes* der β-Thiophensäure ist gleich 11,54 Thln. in 100 Thln. Wasser bei 17°, des *Calciumsalzes* 7,92 Thln. in 100 Thln. Wasser von 14,5°.

---

[1]) Ber. 1886, 3282. — [2]) Siehe den vorigen Artikel. — [3]) JB. f. 1885, 1182.

Das *β-Thiophensäureamid* wird durch Erwärmen der Säure mit Phosphorchlorid und Verreiben des Destillationsrückstandes mit festem, kohlensaurem Ammoniak in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177,5 bis 178° gewonnen. Das *Phenylharnstoffderivat*, aus dem Amid und Phenylcyanat erhalten, bildet concentrisch gruppirte, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 206°. Das reine α- und β-Derivat hat also den gleichen Schmelzpunkt. Unerklärt bleibt noch die Thatsache, daſs die reinen Salze der α-Säure und Gemische von α- und β-Salzen gleiche Löslichkeit zeigen.

L. E. Levi [1]) unternahm das Studium der *isomeren Thiotolensäuren (Methylthiophensäuren)*. 15 g β-Jodthiotolen, 9 g Chlorkohlensäureäther und 450 g einprocentiges Natriumamalgam wurden während 36 Stunden am Rückfluſskühler gekocht, die Reactionsmasse vom Quecksilber abgegossen und mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und der zurückbleibende Aethyläther der Thiotolensäure durch alkoholisches Kali verseift. Die freie *β-Thiotolensäure*, $C_4H_2S(CH_3)CO_2H$, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, welche in heiſsem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Sie ist mit der von Paal [2]) beschriebenen Säure wahrscheinlich identisch. Das *Silbersalz*, $C_4H_2S(CH_3)CO_2Ag$, fällt als käsiger Niederschlag aus. Das *Calciumsalz*, $[C_4H_2S(CH_3)CO_2]_2Ca . 3^1/_4 H_2O$ (!), krystallisirt in Blättchen. Durch Oxydation der β-Thiotolensäure mittelst Permanganat in alkalischer Lösung erhält man die *β-β-Thiophendicarbonsäure*, welche zur weiteren Identificirung in ihr Silbersalz und den bei 49° schmelzenden Aethyläther übergeführt wurde. Die *γ-Thiotolensäure*, $C_4H_2S(CH_3)CO_2H$, wurde in analoger Weise wie die β-Säure aus γ-Jodthiotolen erhalten und besitzt ähnliche Eigenschaften wie die β-Säure, nur hat sie den Schmelzpunkt 144° und läſst sich durch Kaliumpermanganat nicht oxydiren. Sie ist identisch mit der von R. Demuth [3]) aus Acetothiënon erhaltenen Monocarbonsäure. Das *Silbersalz*, $C_4H_2S(CH_3)CO_2Ag$, ist ein käsiger,

---

[1]) Ber. 1886, 656. — [2]) JB. f. 1885, 1203. — [3]) Daselbst, S. 1636.

an der Luft sich braun färbender Niederschlag. Das *Calciumsalz*, $(C_4H_2SCH_3CO_2)_2Ca . 3^3/_4$ (!)H_2O, und das *Baryumsalz*, $(C_4H_2SCH_3CO_2)_2Ba . 5H_2O$, krystallisiren in Blättchen. Das *Chlorid*, $C_4H_2S(CH_3)COCl$, bildet eine farblose, bei 218 bis 220° siedende Flüssigkeit. Das *Amid*, $C_4H_2S(CH_3)CONH_2$, aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat dargestellt, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°.

H. Jaekel[1]) berichtete über *Thiophendisulfosäure* und die daraus dargestellte *Thiophendicarbonsäure*. Behufs Darstellung der ersteren Säure wurde thiophenmonosulfosaures Bleioxyd (80 g) mit rauchender Schwefelsäure (100 g) vermischt, sodann die Reactionsmasse, sobald dieselbe anfängt, schweflige Säure abzugeben, in Wasser gegossen, die erhaltene Lösung mit Bleicarbonat gesättigt und aus der Lösung des Bleisalzes durch Umsatz mit Kaliumcarbonat das *Kaliumsalz*, $C_4SH_2(SO_3K)_2 . H_2O$, erhalten. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in farblosen, centimeterlangen Nadeln. In den Mutterlaugen des Salzes war nur thiophenmonosulfosaures Kali enthalten. Das *Natriumsalz*, $C_4SH_2(SO_3Na)_2 . 3H_2O$, durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Natriumcarbonat erhalten, bildet in Wasser leicht lösliche, strahlig gruppirte Nadeln. Das *Baryumsalz*, $C_4SH_2(SO_3)_2Ba . 3H_2O$, scheidet sich in Blättchen oder derben Prismen aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Zur Gewinnung der freien *Thiophendisulfosäure*, $C_4SH_2(SO_3H)_2$, wurde das Baryumsalz durch Schwefelsäure quantitativ zersetzt, die abfiltrirte Lösung mit Bleicarbonat gekocht und das klare Filtrat durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure bildet eine undeutlich krystallinische Masse, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol ist. Das *Chlorid*, $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$, wird durch Zusammenreiben des Kaliumsalzes mit überschüssigem Phosphorchlorid unter Erwärmen und Eintragen der Reactionsmasse in Wasser erhalten und bildet weifse, seidenglänzende, eisblumenartig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 77,5°. Das *Thiophendisulfamid*, $C_4SH_2(SO_2NH_2)_2$, aus dem Chlorid und

---

[1]) Ber. 1886, 184.

Ammoniumcarbonat gewonnen, krystallisirt in flachen, derben Prismen, welche in kaltem Wasser und Aether schwer, in heifsem Wasser leicht löslich sind und bei 211,5° schmelzen. Werden gleiche Theile entwässertes Kaliumsalz und scharf getrocknetes Kaliumcyanid zusammengerieben und je 10 g der Mischung erhitzt, so destillirt das rohe *Dicyanthiophen*, $C_4SH_2(CN)_2$, in Form eines mit Krystallen durchsetzten Oeles über. Das gereinigte Nitril stellt kleine, weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 92 bis 92,5° vor. Zur Darstellung der freien *Thiophendicarbonsäure*, $C_4SH_2(CO_2H)_2$, wurde das rohe Nitril mit alkoholischem Kali fünf Stunden lang gekocht und das Kaliumsalz durch Salzsäure zersetzt. Um die beigemengte Monocarbonsäure zu entfernen, wurde das Säuregemenge der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, sodann der trockene Destillationsrückstand im Luftstrome so lange auf 150° erhitzt, bis keine Monocarbonsäure mehr sublimirte. Die Thiophendicarbonsäure wird als ein undeutlich krystallinisches Pulver erhalten, welches in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser und Aether etwas leichter löslich ist. Bei 300° schmilzt sie noch nicht, sublimirt aber theilweise. Sie ist identisch mit der Thiophendicarbonsäure von Bonz [1]) und Messinger [2]). Der *Methyläther*, $C_4SH_2(CO_2CH_3)_2$, krystallisirt in monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 145,5°, der *Aethyläther*, $C_4SH_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus Alkohol in langen, schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 46 bis 47°. Das *Silbersalz*, $C_6SH_2O_4Ag_2$, wird durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat in weifsen Flocken gewonnen. Das *Baryumsalz*, $C_6SH_2O_4Ba.H_2O$, durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Baryumcarbonat erhalten, scheidet sich undeutlich krystallinisch ab und ist schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. Das *Calciumsalz*, $C_6SH_2O_4Ca.3H_2O$, besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Baryumsalz.

C. Wehmer und B. Tollens [3]) haben gefunden, dafs alle eigentlichen *Kohlehydrate* beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure *Lävulinsäure* liefern. Ebenso geben die *Glycoside*

---

[1]) JB. f. 1885, 1378. — [2]) Daselbst S. 1197. — [3]) Ber. 1886, 707.

Salicin, Amygdalin und Chondrin Lävulinsäure, dagegen Inosit, Isosaccharin, Phloroglucin, Santonin, Carmin, Gerbsäure, Piperinsäure, Caseïn, Fibrin und Nackenband keine sicher nachweisbaren Mengen derselben.

J. Bredt[1]) erhielt *Acetyllävulinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, als Er Lävulinsäure mit dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden lang auf 100° im Rohre erwärmte, sodann die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirte und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirte. Die Säure krystallisirt in centimeterlangen, salpeterähnlichen Krystallen, welche bei 78 bis 79° schmelzen und bei 140° (15 mm Druck) sieden. Wird dagegen die Acetylverbindung unter gewöhnlichem Druck destillirt, so spaltet sie Essigsäure ab und es entstehen *α*- und *β-Angelikalacton*[2]); durch eine Lösung von Natriumcarbonat wird die Acetylverbindung in der Kälte selbst nach mehrstündiger Einwirkung nicht verändert, erst beim Kochen tritt Verseifung ein. Auf Grund dieser Eigenschaft kann man die Acetyllävulinsäure als Hydroxylacton der *Pseudolävulinsäure*, $CH_3-C(O)(OC_2H_3O)-CH_2-CH_2(CO)$, auffassen.

Nach M. Conrad und M. Guthzeit[3]) wirkt *Monochlorlävulinsäureäther* auf *Natriummalonsäureäther* unter Bildung des mit dem *Acetyltricarballylsäureäther* von Miehle[4]) isomeren *Esters*, $CH_3CO-CH[CH(CO_2C_2H_5)_2]-CH_2-CO_2C_2H_5$, ein. Durch Kochen des Esters (11 g) mit Barythydrat (25 g) und 400 ccm Wasser und Zersetzung des unlöslichen Baryumsalzes wird die freie *α-Carboxyl-β-acetylglutarsäure*, $CH_3CO-CH[CH(CO_2H)_2]-CH_2-CO_2H$, als krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 121 bis 124° erhalten. Das neutrale *Ammoniumsalz* giebt mit Silbernitrat, Bleiacetat und Baryumchlorid Niederschläge. Das *Zinksalz* wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt; beim Eindampfen erstarrt seine Lösung zu einer durchsichtigen Masse. Beim Erhitzen auf 160° spaltet die Säure Kohlensäure ab und liefert die *β-Acetylglutarsäure*, $CO_2H-CH_2-CH(CH_3CO)-CH_2-CO_2H$, vom

[1]) Ann. Chem. 236, 225. — [2] JB. f. 1885, 1380. — [3]) Ber. 1886, 42. — [4]) JB. f. 1877, 688.

Schmelzpunkt 109°. Diese ist isomer mit der von Wislicenus und Limpach[1]) dargestellten Säure. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, flockige Fällung. Das *Baryumsalz* bildet warzenförmig gruppirte Krystalle; das *Silbersalz*, $C_7H_8O_5Ag_2$, löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich dann beim Erkalten krystallinisch ab.

V. Pawlow's[2]) Abhandlung: „*Ueber die Zusammensetzung und Molekulargröfse der Tetrinsäure*“[3]) ist schon besprochen worden.

A. Denaro[4]) hat eine *Dichlorpyroschleimsäure* dargestellt, indem Er 50 g *Brenzschleimsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 208°) mit trockenem Chlorgas sättigte und das dickflüssige, ölige Reactionsproduct mit alkoholischem Kali im Verhältnifs von 1 Mol. Aether auf etwas mehr als 3 Mol. KOH in der Weise behandelte, dafs Er die alkoholische Lösung des Aethers tropfenweise in die kalte Kalihydratlösung zufliefsen liefs. Der Alkohol wurde sodann unter fortwährendem Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade verjagt und die wässerige Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich nach zwölf Stunden eine krystallinische Substanz (*A*) ausschied. Dieselbe konnte durch fractionirte Krystallisation aus Benzol in zwei Theile, einen weniger löslichen vom Schmelzpunkt 134 bis 136°, welcher aus einer Mischung von Brenzschleimsäure und eines Chlorproductes bestand, und einen bei 167 bis 168° schmelzenden Theil getrennt werden. Letzterer, die *Dichlorpyroschleimsäure*, $C_4HCl_2O-CO_2H$, bildet weifse Nadeln. Wird die Mutterlauge der Substanz (A) mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug verdampft, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, bestehend aus einer Mischung von Brenzschleimsäure und eines Chlorproductes. Das *Baryumsalz*, $(C_5HCl_2O_3)_2Ba . 3H_2O$, bildet prismatische Krystalle, das *Calciumsalz*, $[(C_5HCl_2O_3)_2Ca]_2 . 7H_2O$, krystallinische Schüppchen; beide Salze verlieren ihr Wasser bei 110°.

---

[1]) JB. f. 1878, 720. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 181 (Corresp.) — [3]) JB. f. 1885, 1384. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 333.

H. B. Hill und R. C. Sänger[1]) haben jetzt in einer umfangreichen Abhandlung die Resultate Ihrer Untersuchungen über *Brombrenzschleimsäuren*[2]) zusammengestellt. Folgendes ist nachzutragen. *δ-Monobrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 183 bis 184° ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol oder Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Eine bei 16,5° gesättigte wässerige Lösung enthält 0,22 Proc. an Säure. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ba . 4H_2O$, bildet perlmutterglänzende, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen; es löst sich in Wasser von 16° zu 3,36 Proc.[3]) auf. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ca . 3H_2O$, krystallisirt in kleinen, kugelförmig vereinigten Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heifsem Wasser und löst sich zu 1,06 Proc. bei 18°. Das *Silbersalz*, $C_5H_2BrO_3Ag$, erhält man in concentrisch gruppirten, schwer löslichen Täfelchen. Das *Natriumsalz*, $C_5H_2BrO_3Na$, scheidet sich in kleinen Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_5H_2BrO_3K$, in Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind, aus. Der *Aethyläther*, $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$, durch Erwärmung eines Gemenges von 4 Thln. Säure mit 4 Thln. absoluten Alkohols und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhalten, bildet ein bei 235° (767 mm Druck) resp. bei 133 bis 134° (31 mm) siedendes Oel, welches beim Abkühlen zu farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 17° erstarrt und das spec. Gewicht 1,528 bei 20° hat. Das *Amid*, $C_5H_2BrO_2(NH_2)$, aus dem Aether und concentrirtem wässerigem Ammoniak erhalten, krystallisirt in glänzenden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 144 bis 145°, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die δ-Säure nimmt trockenen Bromdampf auf und verwandelt sich in *δ-Monobrombrenzschleimsäuretetrabromid*, $C_5H_3BrO_3 . Br_4$, feine, weifse Nadeln, welche sich ohne zu schmelzen bei 173° zersetzen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und durch Wasser zersetzt werden. Durch

---

[1]) Ann. Chem. 232, 42. — [2]) JB. f. 1883, 1091; f. 1884, 1147. — [3]) Sämmtliche Löslichkeitsbestimmungen sind auf wasserfreie Substanz berechnet.

Salpetersäure (1 : 4) wird die δ-Säure bei 30 bis 35° zu Maleïnsäure, bei höherer Temperatur zu Fumarsäure oxydirt. Es werden von den Säuren ungefähr 60 Proc. des aus der Gleichung $C_5H_3BrO_3 + 2O + H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HBr$ berechneten Gewichtes erhalten. — Die *β-Monobrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 128 bis 129° wird durch Digeriren einer Auflösung von Dibrombrenzschleimsäure (2 Thln.) in wässerigem Ammoniak (4 Thle. concentrirtes Ammoniak und 14 Thle. Wasser) mit Zinkstaub (1 Thl.) erhalten. Wasser von 20° löst 1,24 Proc. der Säure auf. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ba . H_2O$, bildet in heifsem Wasser leicht lösliche Blättchen. Eine bei 20° gesättigte Lösung enthält 2,11 Proc. Salz. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_2BrO_3)_2Ca . 3H_2O$, concentrisch gruppirte Nadeln, löst sich zu 1,73 Proc. Das *Silbersalz*, $C_5H_2BrO_3Ag$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_5H_2BrO_3Na$, scheidet sich in kugelförmigen Aggregaten, das *Kaliumsalz*, $C_5H_2BrO_3K$, in Täfelchen aus. Der *Aethyläther*, $C_5H_2BrO_3(C_2H_5)$, krystallisirt in durchsichtigen, concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 28°, siedet bei 235 bis 236° (768 mm Druck) und liefert mit concentrirtem Ammoniak das *Amid*, $C_5H_2BrO_2(NH_2)$, in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156°. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in Benzol und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. In wässeriger Lösung wird die β-Säure von Brom (3 Mol.) leicht angegriffen und giebt *Mucobromsäure*; von Salpetersäure (1 : 5) wird sie zu *Monobromfumarsäure* oxydirt. — Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Brenzschleimsäureäthyläther bildet sich kein Dibromid, sondern neben der δ-Monobrom- die beiden *Dibrombrenzschleimsäuren*. Alkoholisches Natron zersetzt das *Brenzschleimsäuretetrabromid* unter Bildung der Natriumsalze der beiden Dibrombrenzschleimsäuren; in der alkoholischen Mutterlauge findet sich neben viel δ-Monobrombrenzschleimsäure ein mit Wasserdämpfen überdestillirendes Oel, welches fractionirt in dem bei 59 bis 69° (17 mm Druck) siedenden Antheil zwei isomere *Dibromfurfurane*, in dem höher siedenden Antheil (94 bis 99°) einen festen, in flachen Nadeln krystallisirenden

Körper, $C_4H_3BrO_2$, vom Schmelzpunkt 77° und wahrscheinlich *Tribromfurfuran* enthält. — Die *β-δ-Dibrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 168° löst sich zu 0,28 Proc. in Wasser von 20°. Das *Baryumsalz*, $(C_5HBr_2O_3)_2Ba.4H_2O$, scheidet sich in fein verzweigten Nadeln aus, und löst sich zu 0,1 Proc. in Wasser von 16°. Das *Calciumsalz*, $(C_5HBr_2O_3)_2Ca.3H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen, löslich zu 0,3 Proc. bei 17°. Das *Silbersalz*, $C_5HBr_2O_3Ag$, fällt in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Das *Natriumsalz*, $C_5HBr_2O_3Na.2H_2O$, krystallisirt in kurzen Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_5HBr_2O_3K$, in langen, concentrisch gruppirten Nadeln. Beide Salze sind in kaltem Wasser schwer löslich. Der *Aethyläther*, $C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$, schiefst aus Weingeist in flachen, büschelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 57 bis 58° an; er siedet unter Zersetzung bei 271 bis 272° (765 mm Druck) und ist in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn, siedendem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Das *Amid*, $C_5HBr_2O_2(NH_2)_2$, krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 176° und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, Aether, Chloroform und siedendem Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. — *β-δ-Dibrompyromucylbromid*, $C_5HBr_2O_2Br$, wird bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Brenzschleimsäure erhalten. Nach wiederholter fractionirter Destillation des Reactionsproductes geht die Verbindung bei 153 bis 155° (24 mm Druck) über und krystallisirt in kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 45 bis 46°, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. — *β-γ-Dibrombrenzschleimsäure* vom Schmelzpunkt 191 bis 192°. Die Löslichkeit der Säure in Wasser von 20° beträgt 0,21 Proc. Ihr *Baryumsalz*, $(C_5HBr_2O_3)_2Ba.3H_2O$, bildet flache, concentrisch gruppirte Nadeln und löst sich zu 0,36 Proc. bei 20°. Das *Calciumsalz*, $(C_5HBr_2O_3)_2Ca.5H_2O$, krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln und ist bei 20° zu 0,16 Proc. löslich. Das *Natriumsalz*, $C_5HBr_2O_3Na.2H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln, und das *Kaliumsalz*, $C_5HBr_2O_3K$, flache Prismen, sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_5HBr_2O_3Ag$,

fällt in kleinen, büschelförmigen Nadeln aus. Der *Aethyläther*, $C_5HBr_2O_3(C_2H_5)$, krystallisirt in feinen, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Das *Amid*, $C_5HBr_2O_2(NH_2)$, bildet glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 195 bis 196° und ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Chloroform und Benzol, spurenweise in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Bei der Einwirkung von Bromwasser auf die β-γ-Säure wurde außer *Tetrabromfurfuran* noch *Dibrommaleïnsäurealdehyd*, $C_4H_2Br_2O_2$, gewonnen, welcher in langen, dünnen Prismen vom Schmelzpunkt 89 bis 90° krystallisirt, in kaltem Wasser und Ligroïn sich schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löst und durch Oxydation in Mucobromsäure übergeht. — Bei der Darstellung der *Tribrombrenzschleimsäure* aus dem δ-Monobrombrenzschleimsäuretetrabromid tritt *Tribromfurfuran* auf: $C_5H_3Br_5O_3 = C_4HBr_3O + CO_2 + 2HBr$. Die Löslichkeitsbestimmung der Tribrombrenzschleimsäure ergab 0,072 Proc. in Wasser von 19°. Ihr *Baryumsalz*, $(C_5Br_3O_3)_2Ba.3H_2O$, bildet feine, dendritische Nadeln, welche zu 0,19 Proc. bei 20° löslich sind; das *Calciumsalz*, $(C_5Br_3O_3)_2Ca.4H_2O$, büschelförmig verzweigte Nadeln mit einer Löslichkeit von 0,57 Proc. bei 20°. Das *Silbersalz*, $C_5Br_3O_3Ag$, ist ein krystallinischer, kaum löslicher Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_5Br_3O_3Na.H_2O$, krystallisirt in feinen, wolligen Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_5Br_3O_3K.H_2O$, in kugelförmig gruppirten Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_5Br_3O_3(C_2H_5)$, bildet rechtwinkelige, bei 104° schmelzende Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroïn und heißem Alkohol lösen. Das *Amid*, $C_5Br_3O_2(NH_2)$, stellt feine, bei 222 bis 223° schmelzende Nadeln vor; es löst sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in Aether, Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

W. H. Perkin jun. [1]) hat weitere Beweise für die Constitution der *Trimethylendicarbonsäure* (1,1) beigebracht [2]). Die Einwirkung

---

[1]) Ber. 1886, 1049. — [2]) JB. f. 1884, 1084; f. 1885, 1391.

von Benzylchlorid und Natriumäthylat auf Trimethylendicarbonsäureäther wurde auch nach der von Fittig und Marburg[1]) vorgeschlagenen Methode vorgenommen und hierbei gefunden, dafs kein Benzylvinylmalonsäureäther entsteht. Es ist also gleichgültig, ob man zum Dicarbonsäureäther zuerst Benzylchlorid und dann Natriumäthylat oder zum Natriumäthylat den Dicarbonsäureäther und dann Benzylchlorid zusetzt. Ferner hatte auch Franchimont[2]) gefunden, dafs die Trimethylen- und Tetramethylendicarbonsäuren sich wie disubstituirte Malonsäuren verhalten, nämlich bei der Behandlung mit Salpetersäure keine Kohlensäure entwickeln. Auch die physikalische Untersuchung ihres *Diäthyläthers* (von J. H. Gladstone) zeigt, dafs die Trimethylendicarbonsäure kaum eine Vinylmalonsäure sein kann, sondern eine gesättigte Säure ist. Spec. Gewicht = 1,0708[3]). Lichtbrechungsvermögen für A = 1,4351, für D = 1,4399 und für H = 1,4554. Spec. Refraction für A = 0,4063; spec. Dispersion für A = 0,019. Brechungsäquivalent A = 75,57[4]). Für die gewöhnliche Temperatur ist das spec. Gewicht des Trimethylendicarbonsäureäthers $d\frac{15^0}{15^0} = 1,06455$, die magnetische Rotation: Spec. Rotation = 0,9434; Mol.-Rotation = 9,166[5]).

P. van Romburgh[6]) stellte die *Methylisopropylessigsäure*, $CH_3-CH(C_3H_7)-CO_2H$, dar. Der dazu nöthige Methylacetessigester wurde als Flüssigkeit vom Siedepunkt 184 bis 185° und spec. Gewicht 1,001 bei 15° erhalten. Isopropyljodid wirkt auf Natriummethylacetessigester fast gar nicht ein, wohl aber gelingt es, den Methylisopropylacetessigester zu erhalten, wenn man erst Isopropyljodid und dann Methyljodid in geeigneter Weise auf Acetessigester reagiren läfst. Durch Verseifung dieses *Methylisopropylacetessigäthers*, welcher eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 208 bis 210° und vom spec. Gewicht 0,971 bei 17° bildet,

---

[1]) JB. f. 1885, 1394. — [2]) Daselbst, S. 1317. — [3]) Die Messungen geschahen bei 7°. — [4]) Das berechnete Brechungsäquivalent eines gesättigten Körpers von der Formel $C_9H_{14}O_4$ ist 75,6. — [5]) Die berechnete Mol.-Rotation einer gesättigten Verbindung $C_9H_{14}O_4$ wäre 8,84. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 228.

mit starker Kalilauge wird die freie *Säure* als eine bei 189 bis 191° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,928 bei 15° gewonnen. Ihr *Silbersalz* und *Calciumsalz* bilden Nadeln. Das *Methylisopropylacetamid*, $C_6H_{13}NO$, entsteht beim Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 230° und bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 129°, welche in Wasser, Alkohol, Aether und kochendem Benzol löslich sind und sehr leicht sublimiren. *Methylisopropylaceton*, $CH_3-CO-CH(CH_3)(C_3H_7)$, welches bei der Verseifung des Methylisopropylacetessigesters als Nebenproduct gleichzeitig entsteht, siedet bei 135 bis 136° und hat das spec. Gewicht 0,815 bei 20°; es verbindet sich weder mit Natriumdisulfit noch mit Phenylhydrazin und riecht stark nach Menthol. Die Methylisopropylessigsäure wurde auch noch aus der Methylisopropylmalonsäure erhalten. Durch Methylirung des Isopropylmalonsäureäthers (Siedepunkt 213 bis 215° bei 755 mm Druck) wird *Methylisopropylmalonsäure-Aethyläther* (Siedepunkt 221° bei 753 mm Druck und spec. Gewicht 0,99 bei 15°) gewonnen, welcher bei der Verseifung *Methylisopropylmalonsäure* in compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 124° liefert. Ihr *Calciumsalz* ist kaum löslich in heifsem Wasser. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen Niederschlag. Erhitzt man die Säure, so destillirt bei 200° *Methylisopropylessigsäure* über.

Die *Allylmalonsäure* krystallisirt nach Th. Liweh[1]) monosymmetrisch. $a : b : c = 1,3506 : 1 : 0,6673$. Winkel: $\beta = 46^0 20'$. Formen: $b = \infty P\!\!\!\!-$ (010), $m = \infty P$ (110), $g = P\!\!\!\!- \infty$ (011). Eine positive Pyramide o tritt stets hemiëdrisch auf. Winkel: $(010) : (01\bar{1}) = 64^0\ 14'$; $(110) : (0\bar{1}1) = 81^0\ 54'$; $(010) : (110) = 45^0\ 40'$.

C. A. Bischoff und C. Rach[2]) haben jetzt Ihre Untersuchungen über *Hydropyrocinchonsäure* (*sym. Dimethylbernsteinsäure*[3]) ausführlicher mitgetheilt. Zur Methylirung des Propenyltricarbonsäureesters wurde zu einer Lösung von 5,4 g Natrium in 100 g Alkohol 61 g des Esters und 33,3 g Jodmethyl unter Abkühlung zufliefsen gelassen und das Reactionsgemisch dann

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 154. — [2]) Ann. Chem. 234, 54. — [3]) JB. f. 1885, 1401.

einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der erhaltene *α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäureäther*, $C_{13}H_{22}O_6$, siedet bei 268 bis 271° und hat das spec. Gewicht 1,0745 bei 15°. Durch Verseifung des Esters mit Kalilauge (1 : 2) unter Zusatz von Alkohol wurde die *α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure*, $C_7H_{10}O_6$, in weifsen Krystallkrusten erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt zwischen 156 und 158°. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ba_3$, ist ein weifser, amorpher, schwer löslicher Niederschlag; das *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_6)_2Ca_3$, ist weifs, feinpulverig und in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird die Säure so lange auf 160° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, dann der Rückstand in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdunstet, so hinterbleiben glänzende, vierseitige Täfelchen des *Dimethylbernsteinsäureanhydrids*, $C_6H_8O_3$ [1]), vom Schmelzpunkt 87°. Das Anhydrid löst sich in heifsem Wasser auf und aus der Lösung krystallisirt die *Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, heraus. Ihr *Calciumsalz*, $C_6H_8O_4Ca . 2 H_2O$, erscheint in Prismen; das *Silbersalz*, $C_6H_8O_4Ag_2$, ist ein weifser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag. Die Angaben von von Hardmuth [2]) über diese Säure sind, als auf nicht genügend gereinigtes Material bezüglich, unzuverlässig. Die Synthese der Dimethylbernsteinsäure aus Acetessigester wurde wiederholt und ergab dieselbe Säure wie aus dem Malonsäureester. Zur Darstellung der Dimethylbernsteinsäure aus *Dimethylacetylentetracarbonsäureäther*, $C_{16}H_{26}O_8$, einem farblosen Oel vom spec. Gewicht 1,114 bei 15° und Siedepunkt 245 bis 254° bei 170 mm Druck, wurde der Ester mit Kalilauge verseift und die erhaltene Säure längere Zeit auf 170° erhitzt. Durch Lösen des Rückstandes, des Dimethylbernsteinsäureanhydrids in heifsem Wasser und Verdunsten der Lösung ist die Dimethylbernsteinsäure zu gewinnen. Wird die Methylirung des Acetylentetracarbonsäureesters in alkoholischer Lösung statt in ätherischer vorgenommen und das erhaltene Reactionsproduct, ein Oel, verseift, so erhält man nur *Monomethylbernsteinsäure*, $C_5H_8O_4$, vom Schmelzpunkt 112°, welche *Brenzweinsäureanhydrid*

---

[1]) Vgl. diesen JB. S. 1389. — [2]) JB. f. 1878, 726.

lieferte. Die *Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäure-äthers*, $C_{14}H_{20}Na_2O_8$, wird auf Zusatz von Natriumäthylat zu einer durch Eis und Kochsalz gekühlten alkoholischen Lösung des Esters als feiner, pulveriger Niederschlag erhalten. Erhitzt man diese Verbindung mit Jodmethyl auf 150 bis 170° mehrere Stunden hindurch, so entsteht Dimethylacetylentetracarbonsäure-ester, welcher durch Verseifung und darauf folgende Destillation des Productes Dimethylbernsteinsäure lieferte. Die beiden anderen Synthesen der Dimethylbernsteinsäure, in der Einwirkung von Jod oder von Chlormethylmalonsäureester auf Methylnatrium-malonsäureester bestehend, führen zwar zur Bildung der Säure, eignen sich aber nicht zur Darstellung gröfserer Mengen.

Th. Liweh [1]) führte die krystallographische Untersuchung der *asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure*, $(CH_3)_2=C(CO_2H)-CH_2-CO_2H$, aus. Das System ist asymmetrisch. $a:b:c = 2{,}0294:1:1{,}909$. Winkel: $\alpha = 118^0\ 36'$; $\beta = 95^0\ 16'$; $\gamma = 101^0\ 0'$. Beobachtete Formen: $c = 0P\,(001)$, $r = {}_1\bar{P}_1\,(\bar{1}01)$, $o = \frac{1}{5}P_1\,(11\bar{5})$, $a = \infty\bar{P}\infty\,(100)$, $b = \infty\breve{P}\infty\,(010)$, $q = {}^1\breve{P}_1\infty\,(01\bar{1})$. Die Fundamentalwinkel waren: $(001):(010) = 59^0\ 29'$; $(001):(100) = 77^0\ 42'$; $(100):(010) = 74^0\ 24'$; $(001):(0\bar{1}1) = 69^0\ 37'$; $(001):(\bar{1}01) = 30^0\ 0'$.

C. Soret [1]) hat einige Derivate der *asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure* krystallographisch untersucht. Das *saure Natriumsalz*, $[C_6H_9O_4Na]_2 . 7H_2O$, krystallisirt monoklin. $a:b:c = 1{,}8365:1:4{,}180$. Winkel $zx = 90^0\ 43'$. Flächen: (001), sehr entwickelt, (100), (101), $(\bar{1}01)$, (110), $(\bar{4}47)$. Winkel: $(001):(100) = 89^0\ 17'$; $(001):(\bar{1}01) = 66^0\ 53'$; $(110):(\bar{1}10) = 57^0\ 8'$. Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene. Die Spaltbarkeit ist parallel (001). — Das *Imid*, $C_9H_9NO_2$, zeigt monoklines System. $a:b:c = 2{,}0683:1:3{,}2664$. $zx = 92^0\ 6'$. Zwei Krystallformen wurden beobachtet; die eine in hexagonalen Blättchen mit (100), $(\bar{1}11)$, (101); die andere erscheint in langen Krystallen

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 151. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 465.

mit den Flächen (001), ($\bar{1}$01), (647). Winkel: (001) : (100) = 87° 54'; (001) : ($\bar{1}$11) = 75° 26'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$00) = 65° 41'. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Spaltbarkeit nach (001). — Das *Baryumsalz*, $[C_6H_8O_4Ba]_2 . 5H_2O$, der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure besitzt monoklines System. $a:b:c = 1,60:1:1,7090$. $zx = 97° 26'$. Flächen: (001), (111), ($\bar{1}$11), (100). Winkel: (001) : (111) = 60° 20'; (001) : ($\bar{1}$11) = 66° 40'; (111) : ($\bar{1}$11) = 56° 55'.

Saures methylvinaconsaures Silberoxyd krystallisirt nach G. Linck[1]) monosymmetrisch. $a:b:c = 1,023:1:1,0754$. Winkel: $\beta = 79° 36'$. Beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110), vorherrschend, $n = \infty P\!\!\!/_2$ (120), $q = P\!\!\!/\infty$ (011). Winkel: $m:m = 89° 40'$; $m:q = 58° 5'$; $q:q = 74° 2'$. Die Krystalle sind vollkommen spaltbar nach $0P$ (001).

W. H. Perkin jun.[2]) machte eine Mittheilung über *Tetramethylendicarbonsäure* (1,2). Bei der Darstellung der Trimethylendicarbonsäure[3]) bildet sich stets eine kleine Menge von *Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther*, $C_{16}H_{26}O_8$, nach der Gleichung $2CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + (CH_2)_2Br_2 = 2NaBr + (CO_2C_2H_5)_2{=}CH-(CH_2)_2-CH{=}(CO_2C_2H_5)_2$. Zur Isolirung des Aethers wird das Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch ölige Tropfen übergehen, sodann der Rückstand mit Aether extrahirt und das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Oel im Vacuum fractionirt. Der Aether ist eine dicke, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 275 bis 280° (225 mm Druck). Aus 300 g Malonsäureäther wurden nur 10 g des oben genannten Aethers gewonnen. Die freie *Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäure* wird durch Verseifung ihres Aethers mit alkoholischem Kali, Fällen der Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff als farbloser, allmählich krystallinisch werdender Syrup, welcher in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, gewonnen. Die Analyse des *Silbersalzes*,

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 446. — [2]) Ber. 1886, 2038. — [3]) JB. f. 1884, 1080.

$C_8H_6O_8Ag_4$, stimmt mit der Formel überein. Erhitzt man die Säure auf 200°, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure (2 Mol.) *Adipinsäure* (Schmelzpunkt 146 bis 148°). Vermischt man die ätherische Lösung des Butantetracarbonsäureäthers (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.), so scheidet sich die *Dinatriumverbindung* $C_{16}H_{24}Na_2O_8$ des Aethers in farblosen Flocken aus. Läſst man dann zu diesem Gemenge Brom (1 Mol.) tropfenweise unter Abkühlung zuflieſsen, versetzt mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet, so hinterbleibt *Tetramethylentetracarbonsäure - Aethyläther*: $(CO_2C_2H_5)_2=CNa-(CH_2)_2-CNa=(CO_2C_2H_5)_2 + Br_2 = 2NaBr + (CO_2C_2H_5)_2=\overline{C-(CH_2)_2-C}=(CO_2C_2H_5)_2$. Zur Gewinnung der freien *Tetramethylentetracarbonsäure*, $C_8H_8O_8$, verseift man den Aether mit alkoholischem Kali, führt das Kaliumsalz in das Bleisalz über und zersetzt letzteres durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche bei 145 bis 150° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn löst. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfällt sie in Kohlensäure und *Tetramethylendicarbonsäure*, (1,2)$C_6H_8O_4$. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man eine mäſsig concentrirte Lösung der Tetracarbonsäure im Rohr zwei Tage lang auf 180 bis 200°, dampft den Rohrinhalt ein und ätherificirt den Rückstand. Der erhaltene *Tetramethylendicarbonsäureäther*, eine farblose, bei 238 bis 242° siedende Flüssigkeit, liefert beim Verseifen mit alkoholischem Kali die freie Säure. Letztere krystallisirt aus Wasser in farblosen, federähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 130° und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Tetracarbonsäure. Das *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$, ist ein schwer löslicher Niederschlag. Das *Baryumsalz* scheidet sich in gut ausgebildeten, sechsseitigen, durchsichtigen Tafeln aus, welche in kaltem und heiſsem Wasser schwer löslich sind. Erhitzt man die Säure auf 300°, so geht sie in ihr *Anhydrid*, $C_6H_6O_3$, über. Dasselbe schmilzt bei 76 bis 78° und ist in Aether und Benzol schwer, in Alkohol leicht löslich. Wird es mit Resorcin auf 250° erhitzt, so erhält man eine Schmelze, welche, in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, die Fluoresceïnreaction zeigt.

W. P. Bradley[1]) hat die *Thiënylglyoxylsäure* und *deren Derivate* einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Säure wurde nach der von Biedermann angegebenen Methode aus *Acetothiënon* dargestellt. Letzteres wird erhalten, indem man eine Mischung von 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70 bis 80 g Petroleumäther langsam in 100 bis 150 g Petroleumäther, welcher 50 g Aluminiumchlorid suspendirt enthält, einfliefsen läfst. Die Ausbeute an Acetothiënon kommt der theoretischen fast gleich. Die bei der Oxydation des Acetothiënons erhaltenen β-Thiophen- und Thiënylglyoxylsäure wurden durch partielle Sättigung mit Soda von einander getrennt[2]). Die zwischen Fliefspapier abgeprefste neue Säure schmilzt bei 58 bis 59°. Beim Stehen über Schwefelsäure nimmt sie 1 Mol. Wasser auf und hat dann den constanten Schmelzpunkt 91,5°. Ihr *Calciumsalz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Ca.2H_2O$, bildet sehr dünne Nadeln, welche an der Luft ihr Wasser verlieren. Das *Baryumsalz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Ba.H_2O$, krystallisirt ebenfalls in sehr feinen, leicht löslichen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Das *Kupfersalz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Cu.2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in ziemlich leicht löslichen grüngelben Prismen. Das *Zinksalz*, $(C_4H_3S-CO-CO_2)_2Zn.2H_2O$, bildet grofse, schwach gelbliche Prismen, das *Silbersalz*, $C_4H_3S-CO-CO_2Ag.H_2O$, einen weifsen, amorphen, am Lichte sich bräunenden Niederschlag. Wahrscheinlich ist das im Silbersalze und der freien Säure enthaltene Wasser nicht Krystall-, sondern Hydratwasser. Der *Methyläther*, $(C_4H_3S)CO-CO_2CH_3$, schmilzt bei 28,5°; der *Aethyläther*, $(C_4H_3S)CO-CO_2C_2H_5$, bildet ein wohlriechendes Oel, welches bei — 20° noch nicht erstarrt und bei 264 bis 265° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Thiënylglyoxylsäure wurde *β-Thiophensäurechlorid* erhalten; ihr *Amid*, $(C_4H_3S)CO-CONH_2$, läfst sich jedoch leicht aus einem Ester und concentrirtem wässerigem Ammoniak gewinnen. Es bildet schneeweifse Nadeln, welche bei 88° schmelzen und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether

[1]) Ber. 1886, 2115. — [2]) Thiënylglyoxylsäure fällt zuerst aus.

leicht löslich sind. *Thiënylglyoxylsäurephenylhydrazid*, $(C_4H_3S)-C=(C_6H_5N_2H)-CO_2H$, scheidet sich beim Zusatz der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins zur wässerigen Säurelösung in gelben Nädelchen aus, welche bei 164 bis 165° unter Kohlensäureabgabe schmelzen. *Thiënylisonitrosoëssigsäure* wird erhalten, wenn man eine 10 procentige wässerige Auflösung von Thiënylglyoxylsäure mit einer wässerigen Lösung von 2 Mol. salzsauren Hydroxylamins versetzt. Sie schmilzt bei 137° unter theilweiser Zersetzung, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salpetersäure roth wird und giebt mit Phenol und Schwefelsäure eine grüne Färbung, die bald in das tiefste Blau übergeht. Mit Eisenchlorid giebt das Ammonsalz eine Rothfärbung. Das *Silbersalz*, $(C_4H_3S)C(NOH)CO_2Ag$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $\{[(C_4H_3S)C(NOH)CO_2]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet sehr feine, büschelförmig vereinigte Nadeln. Der *Methyläther*, $(C_4H_3S)C(NOH)CO_2CH_3$, aus Säure und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°, der *Aethyläther*, $(C_4H_3S)C(NOH)CO_2C_2H_5$, in bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln. Die normalen Ester sind befähigt, ein zweites Alkoholradical unter Bildung von disubstituirten Estern aufzunehmen. *Thiënylamidoëssigsäure*, $(C_4H_3S)C(NH_2)CO_2H$, wird durch Reduction der Isonitrosoessigsäure mittelst Zinn und Salzsäure erhalten. Das *salzsaure Salz*, $(C_4H_3S)C(NH_2 . HCl)CO_2H$, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zur concentrirten wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen ab. Die freie Säure wird durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat in Blättchen oder Körnchen gewonnen. Sie schmilzt bei 235 bis 240° unter Zersetzung. Das *Kupfersalz*, $[(C_4H_3S)C(NH_2)CO_2]_2Cu . H_2O$, bildet kleine, hellblaue Kryställchen.

J. Block und B. Tollens[1]) haben die Untersuchung über die *Methylhydroxyglutarsäure*[2]) und die ihr entsprechende *Lactonsäure*, $C_6H_8O_4$, fortgesetzt, sowie gefunden, dafs letztere Säure im

---

[1]) Ber. 1886, 706. — [2]) JB. f. 1885, 1409.

Vacuum bei 200° als dickes, bald krystallisirendes Oel destillirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie in Lävulinsäure zurückverwandelt. Das aus Cyanwasserstoff und Lävulinsäure entstehende *Cyanvalerolacton*, $C_6H_7NO_2$, bildet bei 32° schmelzende Krystalle.

Nach Th. Liweh [1]) krystallisirt die *α-Methylcarbobutyrolactonsäure*, $CH_2(O)-CH_2-C(CH_3, CO_2H)(CO)$, monosymmetrisch. $a:b:c = 1{,}7354:1:1{,}1688$. Winkel: $\beta = 87^0 8'$. Formen: $q = \mathfrak{P}\infty$ (011), $m = \infty P$ (110). Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 120° 3'; (011) : (01$\bar{1}$) = 81° 10'; (011) : (110) = 48° 5'.

S. Przybytek [2]) machte Mittheilung über die *Dioxyadipinsäure* [3]). Zur Darstellung derselben wurde das bei 125 bis 126° schmelzende *Erythritdichlorhydrin* (1 Mol.) mit Cyankalium (etwas über 2 Mol.) und der fünffachen Gewichtsmenge 80procentigen Alkohols im Rohre vier bis sechs Tage lang auf 100° erwärmt, das Reactionsproduct mit Alkohol behandelt, vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und während fünf bis sieben Tage mit Aetzkali gekocht. Das aus dem Kaliumsalze durch Ansäuern mit Essigsäure und fractionirtes Fällen mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und so die Dioxyadipinsäure gewonnen. Die Säure, welche nicht vollsändig zum Erstarren gebracht werden konnte, besitzt einen angenehm sauren Geschmack und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Auftreten des Geruches von gebranntem Zucker. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_9O_6K$, entsteht durch Sättigung der Säurelösung mit Kaliumcarbonat und scheidet sich als Oel aus, das beim Stehen unter Alkohol in feinen, an der Luft zerfliefslichen Nadeln krystallisirt. Das *Cadmiumsalz*, $C_6H_8O_6Cd . 4H_2O$, aus dem Kaliumsalze mittelst Cadmiumacetat gefällt, bildet ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver. Das analog erhaltene *Bleisalz*, $C_6H_8O_6Pb . 2H_2O$, ist ein weifses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver. Das *Baryumsalz*, $C_6H_8O_6Ba . 2H_2O$, und das *Calciumsalz* sind leicht löslich. Die *Dioxyadipinsäure*, welcher die Formel

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 151. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 873. — [3]) JB. f. 1884, 936.

$CO_2H-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-CO_2H$ zugeschrieben wird, geht beim Erwärmen mit Wasser in eine *isomere* Säure über, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist. Der Einwirkung von Penicillium glaucum nach den Angaben von Lewkowitsch [1]) ausgesetzt, blieb die Säure unverändert.

H. Hecht [2]) berichtete über die Einwirkung von *Monaminen* auf *Citronensäure*. Erhitzt man eine concentrirte Lösung des Citronensäuremethyläthers in absolutem Alkohol mit einer möglichst starken Methylaminlösung und läfst über Schwefelsäure stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen weifse Prismen des *Citrotrimethylamids*, $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$, aus. Es schmilzt bei 124°, löst sich leicht in kaltem Wasser und wird durch Alkalien und Salzsäure auch in der Hitze nicht merkbar verändert. *β-Citrodinaphtylamid*, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$, wird durch Erhitzen einer Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und β-Naphtylamin (3 Mol.) während mehrerer Stunden auf 140 bis 150° und Umkrystallisiren der zähen braunen Masse aus Eisessig in weifsen sechsseitigen Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 233° und ist nicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwer in Alkohol. *β-Citrotrinaphtylamid*, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht, wenn man das Diamin mit noch 1 Mol. Naphtylamin auf 150 bis 170° erhitzt. Beim Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man es in mikroskopischen, prismatischen Krystallen, welche bei 215° schmelzen und nicht in Wasser, leicht löslich jedoch in Alkohol sind. Es wird weder von Alkalien, noch von Säuren angegriffen. *β-Citrodinaphtylaminsäure*, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, erhält man aus dem Dinaphtylamid durch sechsstündiges Erhitzen mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak auf 170°. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkte 172° und löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wasser. Ihr *Silbersalz*, $C_{26}H_{21}N_2O_5Ag$, hält sich an der Luft ziemlich lange unverändert. Das einbasische *citronensaure Naphtylamin*, $C_6H_5O_4(OH)_3 . C_{10}H_9N$, scheidet sich beim Vermischen heifser concentrirter Lösungen von Citronensäure (1 Mol.) und Naphtylamin (1 Mol.) in absolutem Al-

---

[1]) JB. f. 1883, 1152. — [2]) Ber. 1886, 2614.

kohol in rosa gefärbten Warzen ab, welche bei 89° schmelzen und in Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Wasser leicht, in Benzol schwer löslich sind. *α-Citrodinaphtylamid*, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7, NC_{10}H_7)$, bildet sich stets beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und Naphtylamin bei 140 bis 150°. Es krystallisirt aus Benzol in sechsseitigen Blättchen vom Schmelzpunkte 194° und ist in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol und Eisessig leicht, in Salzsäure nicht löslich. *α-Citrotrinaphtylamid*, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, wird wie das *β*-Amid dargestellt. Es zeigt eine mikroskopisch-krystallinische Structur von rhombischen Prismen, schmilzt bei 129° und wird durch Säuren oder Alkalien nicht verändert. *α-Citrodinaphtylaminsäure*, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, bildet sich wie die *β*-Verbindung und krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkte 149°. Das *Silbersalz*, $C_{26}H_{21}N_2O_5Ag$, ist in Wasser schwer löslich.

F. Volpert[1]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Gluconsäure*. *Pentaacetylgluconsäure-Aethyläther* wurde aus dem Chlorcalciumäthylester mit Acetylchlorid dargestellt. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem sowie unlöslich in kaltem Wasser und bildet weifse Krystallbüschel vom Schmelzpunkte 103,5°. Die Acetylbestimmung wurde nach den Angaben von Herzfeld[2]) ausgeführt. Die Alkalisalze der Gluconsäure konnten aus verdünntem Alkohol in krystallisirbarem Zustande erhalten werden; das Ammoniumsalz in Form von Blättchen, das Kaliumsalz in Nadeln. Die nach der Vorschrift von Hoenig[3]) dargestellte *Paragluconsäure* liefert ein Ammoniumsalz, welches denselben Habitus zeigt, wie das Ammoniumsalz der gewöhnlichen Gluconsäure. Das Calcium- und Baryumsalz der Paragluconsäure krystallisiren ebenfalls und unterscheiden sich in keiner Weise von den entsprechenden Salzen der Gluconsäure. Das Calciumsalz enthält 1 Mol. Wasser, das Baryumsalz, rhomboidale Blättchen, 3 Mol. Krystallwasser. Die Acetylverbindung zeigt denselben Schmelzpunkt, wie die aus Gluconsäure erhaltene Verbindung und ist mit derselben vollkommen identisch. Es ist somit die *Nichtexistenz* der Paragluconsäure erwiesen.

---

[1]) Ber. 1886, 2621. — [2]) JB. f. 1883, 1363. — [3]) JB. f. 1880, 819.

Nach H. Thierfelder[1]) wird die *Glykuronsäure* durch Brom in *Zuckersäure* umgewandelt. Dadurch ist die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker, sowie die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in derselben bestätigt.

F. Tiemann und R. Haarmann[2]) haben die *Isozuckersäure*[3]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Für die Darstellung der Säure aus salzsaurem Glucosamin wurden nähere Angaben gemacht. Die Ausbeute an krystallisirter Isozuckersäure beträgt nur etwa 10 Proc. des Ausgangsmaterials. Die Isozuckersäure dreht die Polarisationsebene nach rechts. $\alpha_{[D]}^{20^\circ} = 46,12$ in einer Lösung von 4,267 Proc. und vom specifischen Gewichte $d_4^{20} = 1,01689$. Das optische Drehungsvermögen der Säure wird auch durch längeres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf höhere Temperatur nicht verändert. Das primäre *Kaliumsalz*, $(C_6H_9O_8K)_2 . H_2O$, krystallisirt in schönen, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das secundäre *Ammoniumsalz*, $C_6H_8O_8(NH_4)_2$, wird durch wiederholtes Eindampfen der Säure mit Ammoniak in Nadeln erhalten. Die secundären Erdalkalisalze gewinnt man durch Kochen der Isozuckersäure mit Wasser und den entsprechenden Carbonaten. Sie werden aus ihrer wässerigen Lösung durch Alkohol als amorphe, weiſse, an der Luft zerfließliche Niederschläge gefällt. Das *Bleisalz*, $C_6H_8O_8Pb . 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. Eine Auflösung des *Diäthyläthers* (5 g) in 100 ccm Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung von 3,55°. Löst man den Aether in alkoholischem Ammoniak und läſst die Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich das Esoanhydrid des *Isozuckersäurediamides*, $C_4H_4O(OH)_2(CONH_2)_2$, in Krystallen aus. Es schmilzt bei 226°, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Chloroform und Benzol. Eine Auflösung von 5 g des Amids in 100 ccm Wasser bewirkt eine Rechtsdrehung von 0,716°. Durch Kochen des Amides mit Salzsäure wird es wieder in die Säure verwandelt. Erhitzt man den Diäthyläther mit einer zur Auflösung desselben in der Hitze eben ausreichenden

---

[1]) Ber. 1886, 3148. — [2]) Ber. 1886, 1257. — [3]) Chem. Centr. 1886, 450 (Ausz.).

Menge Anilin drei bis vier Stunden hindurch, so erhält man das Esoanhydrid des *Isozuckersäuredianilides*, $C_4H_4O(OH)_2(CONHC_6H_5)_2$, in weifsen, in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol schwer löslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 231°. Die Isozuckersäure (5 g) wird durch Jodwasserstoffsäure (50 g vom spec. Gewicht 1,67) und rothen Phosphor (2 g) bei 145 bis 150° zu normaler *Adipinsäure* reducirt. Die krystallographische Untersuchung der Adipinsäure, von A. Fock ausgeführt, ergab: System wahrscheinlich monosymmetrisch. Formen: $\infty \mathfrak{P} \infty$ (010), $0P$ (001), ∞P (110). Winkel: (110) : (1$\bar{1}$0) = 24° 40′; Winkel: $\beta = 73°$. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Digerirt man den Isozuckersäureäther mit überschüssigem Acetylchlorid während einer Stunde, so entsteht *Tetraacetylisozuckersäure-Diäthyläther*, $(CH-OC_2H_3O)_4=(CO_2C_2H_5)_2$, in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 47°, welche von Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen werden. Die Verbindung zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Essigsäure. Zur Bestimmung des Acetylgehaltes wurde der Aether mit Wasser und Magnesiahydrat 24 Stunden lang gekocht und die in Lösung gegangene Magnesia bestimmt. Durch diese Versuche wird die Isozuckersäure als *Tetraoxyadipinsäure* charakterisirt. Die Isozuckersäure löst sich unter Salzsäureentwickelung in überschüssigem Acetylchlorid und nach dem Abdestilliren des Acetylchlorides bleibt eine bei 101° schmelzende Substanz zurück, welche beim Erhitzen mit Wasser in Isozucker- und Essigsäure gespalten wird. Als einmal die ätherische Lösung dieser Substanz mit Wasser ausgeschüttelt wurde, hinterblieb beim vorsichtigen Verdunsten des Wassers die *Acetylverbindung* der Säure, $(CH-OC_2H_3O)_4(CO_2H)_2 . H_2O$.

H. Kiliani [1]) erhielt *Aethyl-n-propylessigsäure*, $C_7H_{14}O_2$, indem Er nach der Methode von Conrad und Limpach [2]) Aethyl-n-propylacetessigester darstellte, letzteren auf 145° erhitzte und das zurückgebliebene Oel mit Kalilauge (6 Thle. KOH, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. absoluten Alkohol) verseifte. Das aus dem

[1]) Ber. 1886, 227. — [2]) JB. f. 1878, 706.

Kaliumsalze abgeschiedene Oel lieferte nach wiederholter Destillation die reine Aethylpropylessigsäure als ein bei 209,2° (corr.) siedendes, farbloses Oel. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca . 2H_2O$, wird in weichen Nadeln erhalten. Seine gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. Das *Strontiumsalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Sr . 2H_2O$, bildet kleine, farblose, stark glänzende Prismen. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dendritisch verzweigten Nadeln, das *Silbersalz* in feinen verfilzten Nadeln. Das in Wasser schwer lösliche *Bleisalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Pb . 3H_2O$, wird in centimeterlangen Nadeln, das *Kupfersalz*, $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$, in dunkelgrünen, zu Krusten vereinigten Warzen erhalten.

Zd. H. Skraup[1]) findet, dafs sich die *Farbenreactionen*, welche Eisenvitriol mit den *Carbonsäuren* der *Pyridin-* und *Chinolin*reihe giebt, zur Beurtheilung ihrer Constitution verwenden lassen. Bei gleicher Concentration der Lösungen dieser Säuren fallen die Färbungen, wenn man so viel Eisenlösung hinzusetzt, bis sich der Farbenton nicht mehr ändert, stets gleich aus; bei einer Lösung von 8 bis 10 mg in 2,5 bis 3 ccm entsteht eine rothgelbe Färbung. Die Reactionen, mit den Pyridincarbonsäuren ausgeführt, ergeben, dafs die Rothfärbung überall eintritt, wo eine Carboxylgruppe in α-Stellung vorhanden ist. Diese Regelmäfsigkeit wird durch den Eintritt von Seitenketten (Methyl, Phenyl, Pyridyl etc.) nicht gestört. Die Chinolincarbonsäuren verhalten sich mit den Pyridincarbonsäuren gleich; diejenigen Carbonsäuren aber, deren Carboxylgruppe im Benzolkerne sich befindet, zeigen niemals die Rothfärbung, doch ist bei ihnen die o-Stellung durch rothe Fällungsreactionen der Neutralsalze charakterisirt.

W. Roser[2]) hat in Seiner Untersuchung über *Pyridincarbonsäuren* die Chinolin-, Nicotin-, Pyridintricarbon- und Cinchomeronsäure der Einwirkung von Jodmethyl bei 100° unterworfen. Die Nicotinsäure liefert das *Nicotinsäuremethyljodid*; die *Chinolinsäure* spaltet gleichzeitig Kohlensäure ab und giebt dasselbe Methylammoniumjodid. Aus *Pyridintricarbon-* und *Cinchomeronsäure* entsteht bei der Behandlung mit Jodmethyl *Apophyllen-*

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 210. — [2]) Ann. Chem. 234, 116.

säure, $C_8H_7NO_4 . H_2O$. Die Bildung dieser Säure aus Pyridintricarbonsäure findet in den Gleichungen $C_5H_2N(CO_2H)_3 + CH_3J = C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J$ und $C_5H_2(CO_2H)_3NCH_3J = (CO_2)-C_5H_3(CO_2H)N-CH_3 + CO_2 + HJ$ ihren Ausdruck. Die Apophyllensäure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 240 bis 241°, bei langsamem Erhitzen schon bei 219° schmelzen und ihr Wasser bei 120° verlieren. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6NO_4)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Die krystallographische Untersuchung des Salzes, von R. Brauns ausgeführt, ergab: System rhombisch. $a : b : c = 0,9607 : 1 : 1,4643$. Winkel: $(111):(1\bar{1}1) = 73^0 19'$; $(111):(\bar{1}11) = 76^0 51'$; $(111):(11\bar{1}) = 61^0 10'$. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_7NO_4 . HCl)_2PtCl_4 . H_2O$, bildet kleine, gelbe Krystalle, welche bei 235° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser ziemlich löslich sind. Leitet man einen Strom von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Pyridintricarbonsäure, so fällt das *Chlorhydrat*, $C_5H_2N(CO_2H)_3 . HCl$, der Säure als krystallinisches, glanzloses Pulver aus, welches an feuchter Luft Salzsäure abgiebt. Es dürfte mit Ramsay und Dobbie's[1]) vermeintlichem Pyridintricarbonsäure-Aethyläther identisch sein.

E. Seyfferth[2]) lieferte Beiträge zur Kenntnifs der *Picolin-* und *Nicotinsäure*. Beim Erhitzen von Picolinsäure mit stärkster, rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 270° während dreier Tage entsteht Ammoniak, *α-Picolin* und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base. Die Pyridinbasen wurden durch Destillation mit Bleioxydhydrat im Wasserdampfstrome getrennt. In dem Destillate findet sich α-Picolin, während aus dem Rückstande ein *Platindoppelsalz*, $(C_5H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4$, erhalten werden konnte, welches sich als identisch mit dem des *Piperidins* erwies. Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Picolinsäure wurde dieselbe rasch und vollständig zu Picolin reducirt. Durch vierstündiges Erhitzen von Picolinsäure mit 5 Mol. Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf 250 bis 270°

---

[1]) JB. f. 1879, 801. — [2]) J. pr. Chem. [2] 34, 241.

erhält man ein Gemenge von gechlorten Picolinen. Zur Ueberführung der *Chorpicoline* in gechlorte Picolinsäuren wurden je 10g derselben mit 20ccm Schwefelsäure (80procentiger) ungefähr eine Stunde gekocht und wurde die schwefelsaure Lösung in Wasser eingetragen, wobei die Säuren als weifse, krystallinische Masse sich abschieden. Man erhält derart 1 Thl. Säure aus 2 Thln. der Chloride. Die Säuren wurden mit heifsem Chloroform behandelt und aus dem in Chloroform löslichen Theile *Monochlorpicolinsäure*, $C_5H_3ClN-CO_2H$, durch häufiges Umkrystallisiren ihres Calciumsalzes und Zersetzen desselben mit Salzsäure rein gewonnen. Die Säure krystallisirt in farblosen, verästelten Nädelchen oder Prismen, welche sich in kaltem Wasser schwer, in Aether leichter und in heifsem Wasser, Alkohol und Chloroform leicht lösen. Sie schmilzt bei 180° unter Zersetzung und giebt mit Eisenchlorid schwache Rothfärbung. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_3ClNCO_2)_2Ca . H_2O$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Das *Silbersalz* scheidet sich aus heifsem Wasser in Nadeln aus. Die nach dem Ausziehen des Rohproductes mit Chloroform zurückbleibende *Monochloroxypicolinsäure*, $C_5H_2ClN(OH)CO_2H$, krystallisirt in voluminösen, verfilzten, seidenglänzenden Nadeln, schmilzt noch nicht bei 315° und sublimirt dabei in langen Nadeln. Die beiden angeführten Säuren sind nicht identisch mit den von Ost[1]) dargestellten Verbindungen, sondern isomer. Durch Reduction der Monochlorpicolinsäure mit rauchender Jodwassterstoffsäure bei 160° wurde Picolinsäure, bei Zusatz von etwas gelbem Phosphor auch noch α-Picolin gewonnen. Die oben beschriebene Monochloroxysäure wird durch Jodwasserstoff zerstört. — Die *Nicotinsäure* wurde in gleicher Weise mit Phosphorchlorid behandelt, das erhaltene Reactionsproduct mit Schwefelsäure erhitzt, die Lösung in Wasser eingetragen und die ausgeschiedene krystallinische Masse mit kochendem Chloroform behandelt. Der vom Chloroform nicht gelöste Antheil, die *Monochloroxynicotinsäure*, $C_5H_2ClN(OH)CO_2H$, krystallisirt in monoklinen Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkte 302°, welche

---

[1]) JB. f. 1883, 1102.

in siedendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *Baryumsalz* bildet rhombische, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Der in Chloroform lösliche Theil schien *Trichlorpyridin*, $C_5H_2Cl_3N$, zu sein. Er schmolz bei 64 bis 65°, sublimirte in langen, zugespitzten Nadeln und war in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich, in Wasser nicht löslich. Aus den schwefelsauren Mutterlaugen konnte durch Ausziehen derselben mit Aether *Dichlornicotinsäure*, $C_5H_2Cl_2NCO_2H$, isolirt werden. Aus heifsem Wasser scheidet sich die Säure in feinen, zu Warzen gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkte 138° ab. Der *Aethyläther*, $C_5H_2Cl_2NCO_2C_2H_5$, aus Alkohol und Säure dargestellt, bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Er schmilzt bei 50° und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn leicht löslich.

H. Kiliani [1]) versuchte die Frage über die Constitution der *Dextrosecarbonsäure* [2]) auf folgende Weise zu lösen. 32 g des Lactons der Dextrosecarbonsäure wurden mit 260 g concentrirter Jodwasserstoffsäure und 15 g rothem Phosphor fünf Stunden lang gekocht, sodann der Kolbeninhalt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug zur Entfernung des Jods 12 Stunden lang mit Zink und Salzsäure digerirt. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Oel, das *Heptolacton*, $C_7H_{12}O_2$, siedet bei 216 bis 230° unter theilweiser Zersetzung. Durch Kochen mit Barytwasser liefert es das *Baryumsalz* einer *Oxyheptylsäure*, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus Alkohol sich in farblosen, harten Krystallwarzen ausscheidet. Die nach der Extraction mit Aether verbleibende wässerige Lösung des Destillats wurde eingedampft, dann mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene ölige Säure im Wasserdampfstrome übergetrieben und das Destillat mit Barythydrat neutralisirt. Der entstandene *heptylsaure Baryt*, $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$, krystallisirt in grofsen, irisirenden Blättern und ist in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. Das *Calcium-*

---

[1]) Ber. 1886, 1128. — [2]) Vgl. diesen JB.: Glycoside (Dextrose).

salz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca.H_2O$, krystallisirt in feinen, zu Krusten oder Warzen vereinigten Nädelchen. Die aus dem Baryumsalze durch Salzsäure frei gemachte normale *Heptylsäure* siedet bei 221,7° (corr.) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer blätterigen Krystallmasse. Durch diese Thatsachen ist die Dextrosecarbonsäure als *normale Hexaoxyheptylsäure* charakterisirt.

Derselbe[1]) erhielt ferner das *Lacton* der *Lävulosecarbonsäure*, $C_7H_{12}O_7$, in folgender Art. Je 5 g Lävulosecyanhydrin wurden mit 10 g rauchender Salzsäure übergossen, dann nach zwei Stunden mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und schliefslich mit 2,5 g in heifsem Wasser gelöstem Barythydrat versetzt. Man dampft sodann bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ein, entfernt durch Schwefelsäure den Baryt, durch Silberoxyd die Salzsäure und verdunstet schliefslich die Lösung der Lävulosecarbonsäure bis zur Syrupconsistenz. Eine kleine Probe des Syrups bringt man über Schwefelsäure zur Krystallisation und setzt die Krystalle an den Rand der Hauptportion. Nach drei bis vier Wochen durchsetzt sich diese mit kleinen farblosen Prismen, welche von der Mutterlauge durch Waschen mit 92 procentigem Alkohol befreit werden. Das erhaltene Lacton löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist; es beginnt bei 126° zu erweichen und ist bei 130° vollständig geschmolzen. Seine 6 procentige wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene stark rechts. — Die reine *Lävulosecarbonsäure* wird von Kalk- oder Barytwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen. Läfst man 1 Thl. *Lävulosecyanhydrin* mit 2 Thln. Wasser im verschlossenen Kolben stehen, so tritt nach ein bis zwei Stunden Blausäuregeruch auf. Kocht man die bei der Einwirkung von Wasser auf das Cyanhydrin erhaltene amorphe Verbindung[2]) mit Barythydrat, so entsteht sofort ein starker gelbrother Niederschlag (Lävulose). Es finden also zwei Processe statt: $C_7H_{13}NO_6 + 2H_2O = C_7H_{13}O_8(NH_4)$ und $C_7H_{13}NO_6 = C_6H_{12}O_6 + CNH$.

N. Polonowska[3]) hat gefunden, dafs der sogenannte *Carbacetessigäther* identisch ist mit dem *Isodehydracetsäureäther*.

---

[1]) Ber. 1886, 1914. — [2]) JB. f. 1885, 1739. — [3]) Ber. 1886, 2402.

Acetessigäther wurde bei — 6° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, hierauf vier Wochen lang bei niedriger Temperatur hingestellt und dann in die dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein braunes Oel abschied. Aus der vom Oel getrennten wässerigen Flüssigkeit krystallisirt das *Condensationsproduct* $C_{18}H_{22}O_9$, eine Verbindung der Isodehydracetsäure mit ihrem Aether [1]), in weifsen Krystallen vom Schmelzpunkte 61 bis 62° heraus. Das Oel wurde in alkoholischer Lösung mit Kaliumäthylat bis zur eben alkalischen Reaction versetzt, durch Zusatz von Aether das Kaliumsalz der Isodehydratsäure ausgefällt, die Flüssigkeit von Alkohol befreit und destillirt. Dabei geht unter theilweiser Zersetzung zwischen 270 und 295° Isodehydracetsäureäther über, welcher durch Ammoniak in das *Ammoniumsalz*, $C_6H_7(ONH_4, CO_2NH_4, CO_2C_2H_5)$, vom Schmelzpunkt 104° verwandelt wurde.

C. Rach [2]) untersuchte die Einwirkung *nascenter Blausäure* auf den *Acetbernsteinsäureäther* [3]). Fügt man die ätherische Lösung des Esters (21,6 g) zu reinem, mit Wasser angefeuchtetem Cyankalium (das Fünffache der berechneten Menge = 32,5 g) und läfst langsam und gleichmäfsig concentrirte Salzsäure zufliefsen, so erhält man das *Cyanhydrin* als ein dickflüssiges, braunes Oel, welches beim Stehen Cyanwasserstoff verliert. Es ist nothwendig, in kleinen Portionen zu arbeiten, da sonst braunschwarze Substanzen auftreten. Die ätherische Lösung des Cyanhydrins wurde dann direct in die vierfache Menge concentrirter Salzsäure gegossen, worauf sich nach kurzer Zeit das Flüssigkeitsgemisch in einen Brei verwandelt. Die Reaction erfolgte nach der Gleichung: $CH_3-C(OH, CN)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + HCl + 2H_2O = CH_3-C(OH, CO_2H)-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2(CO_2C_2H_5) + NH_4Cl$. Die salzsaure Lösung der Estersäure wurde mit Aether ausgezogen und das erhaltene Oel mit überschüssigem Kali verseift. Die Lösung wurde dann mit Essigsäure neutralisirt, durch Blei-

[1]) JB. f. 1883, 1070. — [2]) Ann. Chem. 234, 35. — [3]) Der Ester wurde aus 9,2 g Natrium, 150 g Alkohol, 52 g Acetessigäther und 125 g Chloressigsäureäther durch zweistündige Digestion bereitet.

acetat das schwer lösliche Bleisalz ausgefällt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Der zurückgebliebene Syrup erstarrt beim Stehen im Vacuum zu einer krystallinischen Masse, welche in Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist. Aus letzterem erhält man weifse, sternförmig gruppirte Nädelchen oder Prismen des *β-γ-Dicarboxy-γ-valerolactons*, $CH_3-C(O, CO_2H)-CH(CO_2H)-CH_2-CO$, welche bei 160° erweichen und bei 168° geschmolzen sind. Fügt man zur Lactonsäure $^1/_2$ Normallauge in der Kälte hinzu, so entsteht ein zweibasisches Salz und erst beim Erwärmen erfolgt die Bildung eines dreibasischen Salzes. Das *Baryumsalz*, $C_7H_6O_6Ba$, und das *Calciumsalz*, $C_7H_6O_6Ca$, werden durch Erwärmen der wässerigen Säurelösung mit den Carbonaten als amorphe Massen erhalten. Wird dagegen die Lösung der Säure längere Zeit mit Kalkmilch gekocht, so erhält man das *Calciumsalz* $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$, als weifses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das folgende *Baryumsalz*, $(C_7H_7O_7)_2Ba_3$, wird durch Zersetzung des dreibasischen Kaliumsalzes als amorphes, weifses Pulver gewonnen. Erhitzt man die Lactonsäure, so zerfällt sie quantitativ nach der Gleichung $C_7H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_6H_6O_3$. Das Destillationsproduct, die *Pyrocinchonsäure* [1]), krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln, aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 95° und bildet unter Wasseraufnahme zweibasische Salze. Das *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$, und das *Baryumsalz*, $(C_6H_6O_4Ba)_2 . H_2O$, krystallisiren in weifsen Nädelchen. Das *Calciumsalz*, $C_6H_6O_4Ca . H_2O$, scheidet sich aus Wasser in schwer löslichen Prismen ab. Löst man die Säure in Ammoniak auf und dampft die Lösung ein, so krystallisirt die *Verbindung* $C_6H_7NO_2$ in weifsen, spiefsigen Krystallen vom Schmelzpunkt 113° heraus: $C_6H_6O_3 + NH_3 = C_6H_7NO_2 + H_2O$. Die Pyrocinchonsäure liefert, mit Anilin auf 180 bis 190° erhitzt, schwach gelb gefärbte Prismen der *Verbindung* $C_{12}H_{11}NO_2$ vom Schmelzpunkt 96°: $C_6H_6O_3 + C_6H_5NH_2 = C_{12}H_{11}NO_2 + H_2O$. Wird die Pyrocinchonsäure mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt, so entsteht *Hydropyrocinchon-*

---

[1]) Roser's Dimethylfumarsäureanhydrid, JB. f. 1882, 875.

säure (*symmetrische Dimethylbernsteinsäure*), $C_6H_{10}O_4$, kleine durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkte 186 bis 187°. Beim Erhitzen über 200° geht sie unter Wasserabspaltung in ihr *Anhydrid*, $C_6H_8O_3$ [1]), über. Dasselbe krystallisirt aus Aether in schönen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkte 87°.

Die krystallographischen Untersuchungen von V. v. Zepharovich [2]) über einige Derivate der *Chelidonsäure* und des *Oxypyridins* sind schon mitgetheilt worden [3]).

E. Schmidt [4]) fand, dafs die *Jervasäure* [5]) mit der *Chelidonsäure* identisch ist. Das Verhalten der Jervasäure gegen ätzende Alkalien und Ammoniak stimmt vollkommen mit dem Verhalten der Chelidonsäure überein. Wird die Jervasäure mit Aetzbaryt gekocht, so spaltet sie sich quantitativ in Oxalsäure und Aceton. Die Ammonjervasäure zeigt dieselben Eigenschaften, wie die Ammonchelidonsäure, und das aus ihr durch trockene Destillation dargestellte Oxypyridin entspricht genau den Angaben von Lieben und Haitinger [6]). Aus der Vergleichung des Calciumsalzes sowie des sauren und neutralen Silbersalzes mit den betreffenden Salzen der Chelidonsäure ergiebt sich völlige Uebereinstimmung. Dieses Vorkommen der Chelidonsäure in der monocotylen Wurzel der *Veratreen* (*Niefswurzel*) ist jedenfalls bemerkenswerth.

Derselbe [7]) wies ferner die Identität der aus dem Chelidonium majus isolirten *Chelidoninsäure* [8]) mit der *Aethylenbernsteinsäure* nach. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 184°, concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidoninsäure nicht in Oxalsäure. Auch in der Zusammensetzung, Krystallform und in den Löslichkeitsverhältnissen, sowie in dem Verhalten gegen Eisenchlorid und andere Agentien zeigte sich keinerlei Unterschied. Die Versuche wurden mit den Originalpräparaten von Zwenger angestellt.

A. Hantzsch [9]) stellte in Seiner Abhandlung zur *Isomerie der Pyridindicarbonsäuren* fest, dafs die Ramsay'sche Säure [10])

[1]) Vgl. diesen JB. S. 1370. — [2]) Zeitschr. Kryst. 11, 374. — [3]) JB. f. 1885, 1421. — [4]) Arch. Pharm. [3] 24, 513. — [5]) JB. f. 1873, 856. — [6]) JB. f. 1884, 1175; f. 1885, 1421. — [7]) Arch. Pharm. [3] 24, 531. — [8]) Zwenger, JB. f. 1860, 262. — [9]) Ber. 1886, 239. — [10]) JB. f. 1877, 436.

mit der α-α'-Pyridindicarbonsäure übereinstimmt und nicht mit der Isocinchomeronsäure identisch ist. Für die α-α'-Dicarbonsäure schlägt Er die Bezeichnung *Dipicolinsäure*, für die β-β'-Dicarbonsäure *Dinicotinsäure* vor. Es ist somit die Constitution der sechs Pyridindicarbonsäuren festgestellt.

α-β-Säure = Chinolinsäure	α-α'-Säure = Dipicolinsäure
α-γ-Säure = Lutidinsäure	β-β'-Säure = Dinicotinsäure
α-β'-Säure = Isocinchomeronsäure.	β-γ'-Säure = Cinchomeronsäure.

L. Weifs[1]) lieferte durch die Synthese der *Isocinchomeronsäure* den Beweis, dafs dieselbe mit der *α-β'-Pyridindicarbonsäure* identisch ist. Lutidindicarbonsäureäther wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali in *Lutidindicarbonäthersäure*, $C_5HN(CH_3)_2(CO_2H, CO_2C_2H_5)$, übergeführt, welche in feinen, glänzenden, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkte 131° krystallisirt. Das *salzsaure Salz*, $C_{11}H_{13}NO_4 . HCl . 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Säulen, welche bei 90° schmelzen. Beim Destilliren der Aethersäure geht unter Kohlensäureabspaltung *Lutidinmonocarbonsäureäther* (Siedepunkt 240°) als schwach gefärbtes Oel über. Zur Darstellung der *Lutidinmonocarbonsäure* (*α-α'-Dimethylnicotinsäure*), $[C_5H_2N(CH_3)_2CO_2H]_2 . H_2O$, wurde der Dicarbonsäureäther vollständig verseift, das durch Fällung des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure erhaltene Chlorhydrat der Dicarbonsäure zur Entfernung der Salzsäure auf 160° erhitzt und die so gewonnene Säure in Portionen von 15 g im Wasserstoffstrome destillirt. Die Monocarbonsäure wird wegen ihrer grofsen Löslichkeit am besten aus ihrem *Chlorhydrate*, $C_8H_9NO_2 . HCl$, welches kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen bildet, durch Zersetzung mit Silberoxyd gewonnen und so in feinen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und auch das lichtempfindliche *Silbersalz*, $C_8H_8NO_2Ag$, wird nur aus concentrirter Lösung gefällt. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet leicht lösliche, orangefarbene Nadeln, welche bei 120° ihr

[1]) Ber. 1886, 1305.

Wasser verlieren. Oxydirt man die alkalisch gemachte Lösung des Chlorhydrats der Monocarbonsäure mit Permanganat (4 Mol.), so erhält man das *saure Kaliumsalz* der *Pyridintricarbonsäure*, $2 C_8H_5NO_6 . C_8H_4NO_6K . 5 H_2O$, in feinen verfilzten, schwer löslichen Nadeln. Aus der Mutterlauge des Salzes konnte mit Hülfe des Silbersalzes die *α-α'-β-Pyridintricarbonsäure*, $C_8H_5NO_6 . 2 H_2O$, in Gestalt feiner, in Wasser sehr leicht löslicher Blättchen abgeschieden werden. Die Säure schmilzt bei etwas über 100°, beginnt bei 130° Kohlensäure abzugeben und ist bei 240° vollständig zersetzt. Ihr *Calciumsalz*, $(C_8H_2NO_6)_2Ca_3 . 4 H_2O$, ist ein weifser, mikrokrystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Das *Bleisalz*, $(C_8H_2NO_6)_2Pb_3 . 5 H_2O$, wird bei 130° wasserfrei. Zur Umwandlung der Pyridintricarbonsäure in die *Isocinchomeronsäure* (*α-β'-Pyridindicarbonsäure*), $C_7H_5NO_4 . H_2O$, wurde das oben erwähnte saure Kaliumsalz bis über 160° erhitzt [1]), der Rückstand in viel Wasser gelöst, entfärbt und aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Die Säure stellt dann ein weifses, aus mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver vor, welches bei 100° sein Krystallwasser verliert und wasserfrei bei 236 bis 237° schmilzt. Das saure Ammoniumsalz zeigt dieselbe eigenthümliche Zwillingsbildung, wie das von Weidel [2]) dargestellte entsprechende Salz der Isocinchomeronsäure. Die Säurelösung giebt mit Kupfersalzen den blauen, unlöslichen Niederschlag und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung.

A. Hantzsch und L. Weifs [3]) haben die *symmetrische Pyridintetracarbonsäure* (*αα'ββ'*) und daraus die *β-β'-Pyridindicarbonsäure* dargestellt. Erstere Säure wurde gewonnen, indem Sie den Lutidindicarbonsäureäther von Engelmann [4]) mit überschüssigem alkoholischem Kali verseiften und das erhaltene, bei 140° getrocknete Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) in der üblichen Weise oxydirten. Die freie *Pyridintetracarbonsäure*, $C_5HN(CO_2H)_4 . H_2O$, wird durch Zerlegung ihres Silbersalzes mit

---

[1]) Der Gewichtsverlust beträgt dann 29 Proc. statt der berechneten 29,17 Proc. — [2]) JB. f. 1885, 1421. — [3]) Ber. 1886, 284. — [4]) JB. f. 1885, 1357.

Schwefelwasserstoff gewonnen und zeigt kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Das *saure Calciumsalz*, $C_9H_3NO_8Ca.2H_2O$, bildet feine, glänzende Nadeln, welche in heifsem Wasser leicht löslich sind und bei 150° ihr Wasser verlieren. Das *Silbersalz*, $C_5HN(CO_2Ag)_4.2H_2O$, wird bei 110° wasserfrei. Das *Kupfersalz*, $C_5HN(CO_2)_4Cu_2.5H_2O$, wird als feinpulveriger, hellblauer Niederschlag erhalten. Blei- und Mercurosalze fällen in der Kälte weifse, voluminöse Niederschläge, die beim Erwärmen krystallinisch werden. Durch Erhitzen der Tetracarbonsäure auf 150° oder durch Kochen mit Eisessig geht sie unter Kohlensäureabgabe in die *symmetrische Pyridindicarbonsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, über. Dieselbe ist in Wasser äufserst schwer löslich, bleibt beim Erhitzen bis 285° unverändert und giebt beim vorsichtigen Erhitzen ein Sublimat von Nicotinsäure. Das *Silbersalz*, $C_5H_3N(CO_2Ag)_2$, enthält 1 oder 1½ Mol. Krystallwasser. Das *Bleisalz*, $C_5H_3N(CO_2)_2Pb.2H_2O$, ist deutlich krystallinisch und verliert sein Wasser bei 130°. Das *salzsaure Salz*, $C_5H_3N(CO_2H)_2.HCl.2H_2O$, bildet glänzende, nadelförmige Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Das *Platindoppelsalz*, $[C_5H_3N(CO_2H)_2.HCl]_2.PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Nadeln. Es geht aus der Untersuchung auch hervor, dafs die Riedel'sche [1]) vermeintliche *Isonicotinsäure* unzweifelhaft die β-β'-Pyridindicarbonsäure ist.

S. Baratajew [2]) erhielt die *Methoxyldiallylessigsäure* durch Verseifung ihres *Aethyläthers*, $(C_3H_5)_2C(OCH_3)CO_2C_2H_5$, welcher bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Diallyloxalsäureester entsteht, mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet eine farblose, ölige, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 214 bis 216° siedet und in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist. Die Methoxyldiallylessigsäure wird als ein in Alkohol, Aether und Wasser sich leicht lösender Syrup erhalten, der auch bei starker Akühlung nicht erstarrt. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_3)_2Ba.2H_2O$, bildet farblose, zu Büscheln

---

[1]) JB. f. 1883, 1210. — [2]) Ber. (Ausz.) 1886, 58; Bull. soc. chim. [2] 45, 256 (Corresp.)

vereinigte Nadeln. Das Calcium-, Zink- und Silbersalz enthalten kein Krystallwasser. Das Kupfersalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser und das *Bleisalz* besitzt die Formel $[(C_9H_{13}O_3)_2Pb]_2 . 13H_2O$.

Ueber *Diallyloxalsäure* von E. Schatzky[1]) ist schon berichtet worden[2]).

A. Baeyer[3]) theilte Beobachtungen über *Succinylobernsteinsäureäther* mit, wonach dessen Derivat: *Chinondihydrodicarbonsäureäther*[4]) als *p-Dioxyterephtalsäureäther* zu bezeichnen ist. Der Unterschied im Verhalten von Chloracetyl gegen Succinylobernsteinsäure- und Chinondihydrodicarbonsäureäther[4]) fällt weg, wenn man dasselbe auf die Natriumverbindungen beider Aether, welche beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Aether mit alkoholischem Natriumäthylat als rosenrothe, beziehungsweise orangefarbene Niederschläge ausfallen, einwirken läfst. Jedoch unterscheidet sich der Succinylobernsteinsäureäther vom Chinondihydrodicarbonsäureäther dadurch, dafs nur ersterer sich mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Ammoniak verbindet. Die *Hydroxylaminverbindung* bildet eine farblose, krystallinische Masse. Das *Diimid*, $C_{12}H_{18}N_2O_4$, wird dargestellt, indem man 1 g des Aethers mit 10 g Ammoniumacetat über freiem Feuer erhitzt, bis sich das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit gelöst hat, sodann die Schmelze mit Wasser auszieht und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diimid erscheint in leuchtend gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 181°, löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in Chloroform. Es verbindet sich mit Salz- und Schwefelsäure zu farblosen, schwer löslichen Salzen. Wird der Diimidoäther in 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst, allmählich mit Brom (1 Mol.) versetzt, das Brom verjagt und die Lösung auf Eis gegossen, so scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat in farblosen Nadeln aus. Zersetzt man dasselbe durch Natriumacetat und löst die abgeschiedenen orangegelben Flocken in Alkohol, so krystallisirt *p-Diamidoterephtalsäure-Aethyläther*, $C_{12}H_{16}N_2O_4$, in

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 485; Bull. soc. chim. [2] 45, 183 (Corresp.) — [2]) JB. f. 1885, 1432. — [3]) Ber. 1886, 428. — [4]) JB. f. 1882, 895. — [5]) Wedel, JB. f. 1883, 1060

goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 168° heraus, welche sich in Alkohol und Aether nur schwer mit brauner Farbe und goldgelber Fluorescenz lösen. Durch Ueberführung der Verbindung in die Diazoverbindung und Behandlung mit einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure resultirt eine schön krystallisirte, chlorhaltige Säure (? Dichlorterephtalsäure), welche, mit Natriumamalgam behandelt, Terephtalsäure liefert. Der Dioxyterephtalsäureäther wird durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung leicht in *Dioxydihydroterephtalsäureäther* übergeführt, welcher dann in *Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureäther* (Succinylobernsteinsäureäther) übergeht.

F. Herrmann [1]) fand, dafs *p-Dioxyterephtalsäureäther* (S. 1393) durch Kochen mit Zinkgranalien und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht in *Succinylobernsteinsäureäther* übergeführt wird, dafs aber die Reduction gelingt, wenn *Zinkstaub* in grofsem Ueberschusse zur Verwendung kommt.

Aethylsuccinylobernsteinsäure, $C_{12}H_{16}O_6$, krystallisirt nach B. Luedecke [2]) im rhombischen Systeme. $a : b : c = 0{,}245 : 1 : 0{,}6408$. Beobachtete Formen: $b = \infty \check{P} \infty$ (010), $m = \infty P$ (110), $d = \check{P} \infty$ (101), $n = \infty \check{P} 2$ (120), $l = \infty \check{P} 3$ (130), $\delta = {}^1/_2 \check{P} \infty$ (012). Winkel $b : m = 76^0 14'$; $b : d = 57^0 21'$.

A. Hantzsch und K. Loewy [3]) beschrieben einige neue Chinonderivate aus *Succinylobernsteinsäureäther* [4]). Wird fein gepulverter *Chinonhydrodicarbonsäureäther* [5]) mit der 30 fachen Menge absoluten Aethers übergossen und in die Flüssigkeit trockene salpetrige Säure eingeleitet, so scheidet sich beim Stehen über Schwefelsäure der *Dioxychinondicarbonsäureäther* (*Dioxychinonterephtalsäureäther*), $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, aus. Er krystallisirt in gelben Prismen vom Schmelzpunkte 151°, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, leicht in Chloroform. Seine wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen gelb gefärbte, amorphe, schwer oder nicht lösliche Niederschläge, welche der Formel $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5)_2$

---

[1]) Ber. 1886, 702, 1174. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 297 (Ausz.) — [3]) Ber. 1886, 27. — [4]) JB. f. 1885, 1437. — [5]) JB. f. 1882, 895.

entsprechen. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . 2H_2O$, ist ein gelbes, in Natronlauge unlösliches Pulver, welches bei 110° wasserfrei wird. Uebergiefst man den Ester mit Natriumäthylat, so erhält man das *Salz*, $C_{12}H_{10}O_8Na_2 . C_2H_6O$. Das *Magnesiumsalz*, $[C_{12}H_{10}O_8Mg]_2 . H_2O$, bildet ein orangefarbenes Pulver. Das *Mangansalz*, $[C_{12}H_{10}O_8Mn]_2 . H_2O$, ist frisch gefällt fleischroth und wird beim Trocknen braun. Das *Silbersalz*, $[C_{12}H_{10}O_8Ag_2]_2 . H_2O$, fällt als lichtbeständiger, ockerfarbiger Niederschlag. In kleiner Menge wird der Dioxychinondicarbonsäureäther auch direct aus Succinylobernsteinsäureäther und salpetriger Säure gewonnen.

K. Loewy [1]) erhielt bei Fortsetzung der obigen Untersuchung der Derivate des *Succinylobernsteinsäureäthers* zunächst eine bessere Ausbeute (32 bis 35 Proc.) an *Dioxychinonterephtalsäureäther* unter Anwendung von absolutem Alkohol statt Aether [2]). Die freie Dioxychinonterephtalsäure konnte aus dem Aether durch Verseifung nicht gewonnen werden. Bei der Einwirkung von Natronlauge in der Wärme entsteht zwar das Natriumsalz der Säure, dasselbe wird aber durch Säuren in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Bei der Oxydation der *Dioxyterephtalsäure* durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Säurelösung entsteht *Nitranilsäure*, $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$. Wird der Dioxychinonterephtalsäureäther in schwach alkalischer Lösung gekocht und dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, so fällt das *basische Natriumsalz*, $C_6O_2(ONa)_2(CO_2Na)_2 . C_6O_2(OH, ONa)(CO_2Na)_2 . 2H_2O$, der *Dioxychinonterephtalsäure* als ein in Wasser sehr schwer lösliches amorphes Pulver heraus. Wird dieses Salz mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht, so erhält man *p-Dioxychinon*, $C_6H_4O_4$. Dasselbe bildet sehr kleine, schwarzbraune, zu Warzen vereinigte Krystalle, welche in Wasser und Aether sehr schwer, in Alkohol mit tiefrother, in Alkali mit hellgelber Farbe löslich sind. Es schmilzt noch nicht bei 180° und sublimirt bei höherer Temperatur unter Zersetzung in gelben Blättchen. Wird in die schwach alkalische Lösung des Dioxychinonterephtalsäureäthers schweflige

---

[1]) Ber. 1886, 2385. — [2]) Siehe den vorangehenden Artikel.

Säure eingeleitet, so scheidet sich der *Tetraoxyterephtalsäureäther*, $C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$, in feinen, gelben Nadeln ab, welche, aus Chloroform umkrystallisirt, in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 178° erhalten werden. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Aether fast unlöslich, in kalten Alkalien und Ammoniak dagegen leicht löslich. Wird der Aether in kalter, verdünnter Natronlauge aufgelöst, so scheidet sich das *neutrale Natriumsalz*, $C_6(OH)_4(CO_2Na)_2$, als gelbes, in Prismen krystallisirendes Salz ab, welches in Wasser unter Zurücklassung eines orangegelben Pulvers theilweise mit tiefrother Farbe löslich ist. Der Rückstand ist das *basische Salz*, $C_6(OH)_3(ONa)(CO_2Na)_2 . C_6(OH_2)(ONa)_2(CO_2Na)_2 . 3H_2O$. Dasselbe entsteht auch neben dem neutralen, wenn man den Aether in verdünnter Natronlauge löst und langsam concentrirte Natronlauge zusetzt. Die freie *Tetraoxyterephtalsäure* konnte weder aus dem Aether, noch aus einem der beschriebenen Salze gewonnen werden, indem stets bei der Zersetzung des Natriumsalzes durch Säuren Kohlensäure abgespalten wird und nach der Gleichung $C_8H_6O_8 = 2CO_2 + C_6H_6O_4$ *Tetraoxybenzol*, $C_6H_2(OH)_4$, sich bildet. Man gewinnt dasselbe, indem man den Tetraoxyterephtalsäureäther in verdünnter Natronlauge auflöst, vom ausgeschiedenen basischen Natriumsalz abfiltrirt und das Filtrat in mäfsig concentrirte Schwefelsäure einträgt. Man erhält derart gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 148°, welche sich in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit hellgelber Farbe, in Aether schwer lösen. In saurer Lösung stehen gelassen, oxydirt es sich unter Abscheidung von humusartigen Substanzen zu Dioxychinon. Das *Magnesiumsalz*, $[(C_6H_5O_4)_2Mg]_2 . 3H_2O$, fällt als krystallinisches Pulver aus. Wird bei der Oxydation des Dioxyterephtalsäureäthers in ätherischer Lösung das Einleiten von salpetriger Säure unterbrochen, sobald sämmtlicher Aether gelöst ist, so scheidet sich die *Verbindung* $C_{24}H_{23}NO_{16}$ oder $C_{22}H_{25}NO_{16}$ als gelbes Pulver aus, welches sich in Alkalien mit intensiv violetter, bald verschwindender Färbung löst. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische oder wässerige Lösung der Dioxyterephtalsäure erhält man *Chloranil*. Wird fein gepulverter *Dioxychinonterephtalsäureäther* in

Wasser vertheilt und dann Chlor eingeleitet, so scheidet sich eine grünlich gefärbte Masse aus, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach grün gefärbte, glänzende Prismen der *Verbindung* $C_5H_6Cl_2O_3$ bildet. Dieselbe schmilzt bei 93°, siedet bei 248 bis 250° unter Zersetzung und ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. Die Bildung der Verbindung wird durch die Gleichung $C_{12}H_{12}O_8 + 4Cl_2 + 2H_2O = 2CHO–CCl_2–CO_2C_2H_5 + 2CO_2 + 4HCl$ ausgedrückt und wäre dieselbe somit als *Formyldichloressigäther* zu betrachten. Beim Uebergiefsen mit alkoholischem Kali verwandelt sich die Verbindung in kleine weifse, an der Luft zerfliefsliche Blättchen, welche durch verdünnte Mineralsäuren unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt werden.

Nach F. Feist[1]) sind die Krystalle des *Calciumsalzes* der einbasischen, ungesättigten *Säure* $C_9H_{16}O_2$ aus *α-Isobutylhomoparaconsäure*, $(C_9H_{15}O_2)_2Ca . 3H_2O$, monosymmetrisch. $a : b : c = 0,9185 : 1 : 0,961$. Winkel: $\beta = 85^0 12'$. Formen: $m = \infty P$ (110); $b = \infty \mathfrak{P} \infty$ (010); $q = \mathfrak{P} \infty$ (011). Winkel: $m : m = 84^0 56'$; $m : q = 59^0 14'$; $q : q = 87^0 31'$.

Die aus Benzol krystallisirten Krystalle der *β-Isobutylhomoparaconsäure*[1]), $C_{10}H_{16}O_4$, gehören dem monosymmetrischen Systeme an. $a : b : c = ? : 1 : 1,0593$. Winkel: $\beta = 59^0 31'$. Formen: $a = \infty \mathfrak{P} \infty$ (100); $b = \infty \mathfrak{P} \infty$ (010); $e = \mathfrak{P} \infty$ (011); $c = 0 P$ (001); schwach angedeutet. Winkel: (100) : (011) = 68° 0'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 84° 47'; (010) : (011) = 47° 42'. Spaltbarkeit gut nach $\infty \mathfrak{P} \infty$ (100). Die optische Axenebene ist parallel dem Klinopinakoid (010).

W. H. Perkin jun. und M. Obremsky[2]) fanden den *α_1-α_2-Diacetyladipinsäureäther*, $C_{14}H_{22}O_6$, als Sie das Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriumacetessigäther[3]) so lange mit Wasserdampf destillirten, als noch ölige Tropfen übergingen, im Destillationsrückstande, während das Destillat Acetyltrimethylencarbonsäureäther enthielt: $2CH_3CO–CHNa–CO_2C_2H_5 + C_2H_4Br_2 = CO_2C_2H_5–CH(COCH_3)–(CH_2)_2–CH(COCH_3)$

---

1) Zeitschr. Kryst. 12, 449. — 2) Ber. 1886, 2045. — 3) JB. f. 1883, 1015.

$-CO_2C_2H_5 + 2NaBr$. Zur Reinigung des Aethers wird er in die *Natriumverbindung* $C_{14}H_{20}O_6Na_2$ übergeführt, indem man zur Lösung des Oeles (1 Mol.) in Aether Natriumäthylat (2 Mol.) hinzufügt. Die Verbindung fällt als dickliche, gelblich gefärbte, amorphe Masse heraus, welche trocken ziemlich beständig ist. Trägt man die Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure ein, so scheidet sich der reiue Aether als farbloses, dickes Oel ab, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Die Ausbeute an Diacetyladipinsäureäther beträgt etwa 20 Proc. des angewandten Acetessigäthers. Behandelt man die erwähnte Dinatriumverbindung mit Jod in ätherischer Lösung, so erhält man den *Diacetyltetramethylendicarbonsäureäther* nach der Gleichung $CO_2C_2H_5-CNa(COCH_3)-(CH_2)_2-CNa(COCH_3)-CO_2C_2H_5 + J_2$ $= 2NaJ + CO_2C_2H_5-\overline{C(COCH_3)-(CH_2)_2-C}(COCH_3)-CO_2C_2H_5$. ein schwach gefärbtes Oel, welches beim Verseifen mit alkoholischem Kali die *Diacetyltetramethylendicarbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_6 . 2H_2O$, in perlmutterglänzenden Schüppchen liefert, welche bei 80° ihr Wasser verlieren. Die aus Aether krystallisirte, wasserfreie Säure schmilzt bei 210° unter Kohlensäureentwickelung und Bildung eines hochsiedenden Oeles. Mischt man gleiche Theile Phenylhydrazin und *Diacetyladipinsäureäther*, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, einer Mischung zweier Körper, welche sich durch kochenden Methylalkohol trennen lassen. Der hierin lösliche *Diphenylizindiacetyladipinsäureäther*, $C_{26}H_{34}N_4O_4$, schmilzt bei 145°. Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig heifsem Eisessig gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, worauf sich *Aethylen-Di-Methyloxychinizin*, $C_{22}H_2N_4O_2$, in kleinen, farblosen Krystallen ausschied. Dieses schmilzt noch nicht bei 250° und ist in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich, in Säuren und Alkalien leicht löslich. Behandelt man den rohen Diacetyladipinsäureäther mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak, so scheiden sich nach 24 Stunden Krystallblättchen des *Diamidodiäthylidenadipinsäureäthers*, $C_{14}H_{24}N_2O_4$, vom Schmelzpunkte 177° aus. Destillirt man den Diacetyladipinsäureäther bei

225 mm Druck, so geht unter Wasserabspaltung der *Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{20}O_5$, als farbloses, bei 230 bis 231° (225 mm) siedendes Oel über. Verseift man den Aether mit alkoholischem Kali, so erhält man die freie *Säure* $C_{10}H_{12}O_5$, welche aus Wasser in flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 189° krystallisirt. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Phenylhydrazin das *Derivat* $C_{16}H_{18}N_2O_4$, vom Schmelzpunkt 192°. Das bei der Verseifung des Aethers als Nebenproduct erhaltene Oel erwies sich als *Methylketodehydroheptamethylen*, $C_8H_{12}O$, vom Siedepunkt 188 bis 190°. Wird der Aether (1 Mol.) in dem dreifachen Volumen Chloroform gelöst, ihm dann unter Abkühlung Phosphorchlorid (1 Mol.) zugesetzt und das Product in Eiswasser gegossen, so erhält man *Methyldichlordehydroheptamethylendicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{20}Cl_2O_4$, als schwach gelblich gefärbtes Oel. Kocht man dieses Dichlorid mit Zinkstaub und Alkohol, so bildet sich unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure *Methylchlordidehydroheptamethylendicarbonsäureäther*, $C_{14}H_{19}ClO_4$, ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel vom Siedepunkt 170 bis 175° (50 mm Druck).

A. Albitzky und W. Nikolsky[1]) erhielten durch Oxydation des aus dem Allyldimethylcarbinol gewonnenen *Kohlenwasserstoffs* $C_{12}H_{20}$[2]) eine *Säure* $C_{10}H_{18}O_6$. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure erwies sich nur das *Baryumsalz*, $C_{10}H_{16}O_6Ba$, und *Calciumsalz*, $C_{10}H_{16}O_6Ca$, tauglich. Die Salze wurden durch Sättigen der wässerigen Säurelösung mit den Carbonaten, Behandeln der trockenen Masse mit Aether und Alkohol, Wiederlösen in Wasser und Trocknen im Exsiccator dargestellt. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_{16}O_6(C_2H_5)_2$, wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoff gewonnen und stellt eine dickliche, etwas braun gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruche vor. Nach den Analysen müfste der Säure die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ zukommen, während die Entstehung derselben aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ für die Formel $C_{10}H_{18}O_6$ spricht.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 473. — [2]) JB. f. 1883, 526.

W. H. Perkin[1]) sucht die Constitution der *Undecylensäure* aus ihrer magnetischen Rotation abzuleiten und hat ferner die magnetische Rotation der *Mono-* und *Diallylessigsäure* und des *Diallylmalonsäureäthers* bestimmt. Die Undecylensäure besitzt das spec. Gewicht $d\,\frac{25^0}{25} = 0{,}91020$. Die specifische Rotation $= 1{,}1174$, die Mol.-Rotation $= 12{,}547$ bei 25,5° (im Mittel). Ihr *Aethyläther*, $C_{13}H_{24}O_2$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung erhalten, bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkt 263,5 bis 265,5° (corr.); die Dichte ist $d\,\frac{25^0}{25} = 0{,}87658$. Lichtbrechungsvermögen für $A = 1{,}4393$, für $D = 1{,}4449$ und für $H = 1{,}4611$. Specifische Refraction $= 0{,}4924$; specifische Dispersion $= 0{,}0244$; Brechungsäquivalent $A = 90{,}60$ bei 25°. Specifische Rotation $= 1{,}0905$; Mol.-Rotation $= 14{,}543$ bei 20,6° (im Mittel). Der Diallylmalonsäureäther siedet bei 207,5 bis 208,5° (corr.) bei 260 mm Druck und hat das spec. Gewicht $d\,\frac{25^0}{25} = 0{,}99252$. Specifische Rotation $= 1{,}1272$ und Mol.-Rotation $= 15{,}025$ bei 13,7° (Mittel). Die Allyl- und Diallylessigsäure wurden durch Destillation der entsprechenden Malonsäuren erhalten. Allylessigsäure siedet bei 185 bis 188° (corr.), hat einen sauren, scharfen Geruch und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Ihr spec. Gewicht $d\,\frac{25^0}{25}$ ist gleich 0,9765. Spec. Rotation $= 1{,}1394$. Mol.-Rotation $= 6{,}426$ bei 13° (Mittel). Die Diallylessigsäure siedet bei 227 bis 227,5° (corr.) und ist sehr wenig in Wasser löslich. Spec. Gewicht $d\,\frac{25^0}{25} = 0{,}94913$. Spec. Rotation $= 1{,}2697$; Mol.-Rotation $= 10{,}34$ bei 16,4°. Aus den physikalischen Untersuchungen geht hervor, dafs die Undecylensäure als eine *Allyloctylsäure* oder *Vinylnonylsäure*, $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}CO_2H$, betrachtet werden mufs, was mit der Erfahrung übereinstimmt, da die Säure bei der Oxydation mittelst Salpetersäure Sebacinsäure liefert, ebenso wie die Allylessigsäure Bernsteinsäure giebt.

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 205.

H. Carette[1]) fand, dafs sowohl bei der *Oxydation* von industrieller *Stearinsäure* (eines Gemisches von Stearin- und Palmitinsäure) als bei der von reiner *Oelsäure* mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,36 *normale Pyroweinsäure* in ziemlicher Menge entsteht.

H. Nördlinger[2]) studirte die Einwirkung der Salpetersäure auf *Myristinsäure*. Je 100 g reiner, bei 52 bis 53° schmelzender Myristinsäure wurden mit 700 bis 800 g Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,3 bei mäfsiger Hitze so lange oxydirt, bis eine homogene Flüssigkeit erhalten wurde und keine Entwickelung von rothen Dämpfen mehr stattfand. Unter den gasförmigen Producten wurden neben den Oxyden des Stickstoffs noch Kohlensäure und Blausäure nachgewiesen. Bei der Untersuchung des Oxydationsproductes wurde zur Trennung der Dicarbonsäuren die Methode von Hell[3]) angewandt und hierbei I. ein in Wasser sowie Aether ziemlich schwer löslicher Theil, II. ein in Aether leicht löslicher und III. ein in Wasser leicht löslicher Theil erhalten. Aus dem Theil (I.) konnte durch Umkrystallisiren mittelst Wasser *Adipinsäure* isolirt werden, während in den wässerigen Mutterlaugen *Bernsteinsäure* gefunden wurde. Der in Aether lösliche Theil (II.) bestand vorwiegend aus Adipin- und Bernsteinsäure neben geringen Mengen von *Korksäure*. Der in Wasser lösliche Theil (III.) wurde wieder nach der Hell-Arppe'schen Methode behandelt und darin zunächst neben Bernsteinsäure *Oxalsäure* und *Pimelinsäure* nachgewiesen. Die in Wasser und Aether leicht löslichen Mutterlaugen dieses Theiles wurden mit Barythydrat neutralisirt, das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt; der weifse, flockige Niederschlag mit Salpetersäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug enthielt *Glutarsäure*. Es waren demnach bei der Oxydation der Myristinsäure sämmtliche normalen Glieder der Oxalsäurereihe von C_2 bis C_8 mit Ausnahme der Malonsäure gebildet worden.

E. Lutz[4]) hat den Abbau der *Myristinsäure* bis zur *Laurinsäure* ausgeführt. Das zur Verwendung kommende Myristinsäure-

[1]) Compt. rend. 102, 692; vgl. JB. f. 1885, 1443. — [2]) Ber. 1886, 1893. — [3]) JB. f. 1881, 762. — [4]) Chem. Centr. 1886, 449 (Ausz.).

amid (Schmelzpunkt 102°) wird am besten durch Erhitzen von myristinsaurem Ammoniak gewonnen. Das Amid wurde nach dem Hofmann'schen Verfahren mittelst Brom und Natronlauge in *Myristintridecylharnstoff*, $CO=(NHC_{14}H_{27}O, NHC_{13}H_{27})$, übergeführt, welcher in sternförmig gruppirten, weifsen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 103° krystallisirt. Beim Destilliren des Harnstoffes mit Aetzkali erhält man neben myristinsaurem Kali *Tridecylamin*, $C_{13}H_{27}NH_2$, welches bei 27° schmilzt und bei 265° unzersetzt siedet. Das *salzsaure Salz* zersetzt sich schon bei 100°. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{13}H_{27}NH_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, welche sich bei 233° zersetzen. Durch Brom und Natronlauge wird das Tridecylamin in *Tridecylnitril*, $C_{12}H_{25}CN$, ein wasserhelles Oel vom Siedepunkt 275°, übergeführt: $C_{13}H_{27}NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_{13}H_{27}NBr_2 + 2H_2O + 2NaBr$ und $C_{13}H_{27}NBr_2 + 2NaOH = C_{12}H_{25}CN + 2H_2O + 2NaBr$. Bei der Behandlung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung erhält man das *Tridecylamid* in seidenglänzenden Blättchen, welche bei 98,5° schmelzen. Durch dieselben Reactionen wurde der Abbau, vom Tridecylamid ausgehend, durchgeführt. *Tridecylduodecylharnstoff*, $CO=(NHC_{13}H_{25}O, NHC_{12}H_{25})$, schmilzt bei 105°, das *Duodecylamin* bei 25° und siedet bei 247 bis 249°. Bei der Darstellung des Amins bildet sich tridecylsaures Kali, aus welchem durch Salzsäure die bei 40,5° schmelzende Tridecylsäure ausgeschieden wurde. Die Säure ist identisch mit der von Krafft beschriebenen Tridecylsäure. Das aus dem Duodecylnitril gewonnene *Duodecylamid*, $C_{11}H_{23}CONH_2$, schmilzt bei 97°. Durch Zersetzung des Amides mittelst rauchender Salzsäure wurde die *Duodecylsäure*, $C_{11}H_{23}CO_2H$, vom Schmelzpunkt 35° erhalten.

A. Bauer und K. Hazura [1]) theilten eine Untersuchung über die *Hanfölsäure* mit. Zur Darstellung der Hanfölsäure wurde die rohe, von den festen Fettsäuren befreite Säure (500 ccm) in 2 Litern Weingeist gelöst, mit überschüssigem Ammoniak verseift, die alkoholische Ammoniakseife mit 4 Litern Wasser ver-

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 216.

dünnt und durch Zusatz von Baryumchloridlösung (200 g) die Barytseife hergestellt. Die trockene Barytseife wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Salzsäure, dann mit Wasser durchgeschüttelt und der Aether im Wasserstoffstrome abdestillirt, sowie die zurückbleibende Hanfölsäure im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Salze der Hanfölsäure krystallisiren nicht, oxydiren sich schnell an der Luft und sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. In Aether sind sie alle löslich, in Alkohol mit Ausnahme des Blei-, Mangan-, Natrium- und Ammoniaksalzes unlöslich. Wird die Hanfölsäure bei niedriger Temperatur mit Aetzkali geschmolzen, so erhält man vorwiegend *Myristin-*, *Essig-* und *Ameisensäure*, sowie in geringer Menge *Azelaïnsäure* (2 g aus 100 g Hanfölsäure). Bei der Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat (mit und ohne Wasser), mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit Wasserstoffsuperoxyd wurde Azelaïnsäure erhalten. Anders verläuft jedoch die Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung. Je 36 g Hanfölsäure wurden mit 36 ccm Kalilauge (spec. Gewicht 1,27) verseift, die Seife in $1^1/_2$ Litern Wasser gelöst und in die auf 0° abgekühlte Lösung $1^1/_2$ Liter einer 2 procentigen Permanganatlösung einfliefsen gelassen. Wird nach 12 stündigem Stehen vom Mangandioxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt, so fällt ein flockiger Niederschlag (22 g), bestehend aus unveränderter Hanfölsäure (10 g) und festen Fettsäuren, heraus. In der Lösung findet sich Azelaïnsäure (2 g) neben etwas Buttersäure. Die festen Fettsäuren wurden durch Extrahiren mit Aether von der beigemengten Hanfölsäure befreit und die in Aether unlöslichen Rückstände durch Kochen mit der 2000 fachen Wassermenge in zwei Bestandtheile, einen in Wasser unlöslichen und einen schwer löslichen, zerlegt. Die Auskochungen scheiden beim Erkalten die bei 160° schmelzende *Sativinsäure*, $C_{32}H_{62}O_{11}$, aus. Die letztere krystallisirt aus Wasser in seidenartig glänzenden, mikroskopischen Nadeln. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers und in Eisessig, schwer in Alkohol und Alkoholäther. Das *Kaliumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}K_2 . H_2O$, bildet sich

beim Kochen der Säure mit Kaliumcarbonat und krystallisirt wie das *Natriumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}Na_2 . 2H_2O$, in glänzenden Blättchen. Das *Baryumsalz*, $C_{32}H_{60}O_{11}Ba$, fällt als flockiger Niederschlag. Die Sativinsäure kann man sich aus einer Tetraoxyfettsäure nach der Gleichung $2 C_{16}H_{32}O_6 - H_2O = C_{32}H_{62}O_{11}$ entstanden denken. Der in Wasser unlösliche, in Aether schwer lösliche Bestandtheil, eine bei 133° schmelzende Säure, $C_{32}H_{62}O_9$, kann sich aus einer Trioxyfettsäure nach der Gleichung $2C_{16}H_{32}O_5 - H_2O = C_{32}H_{62}O_9$ gebildet haben.

K. Hazura[1]) hat durch Oxydation der *Leinölsäure* in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat nach Seinem bei der Hanfölsäure (S. 1403 f.) angegebenen Verfahren die *Linusinsäure* $C_{18}H_{36}O_7$, erhalten. Dieselbe bildet seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 188°. Die Hanfölsäure liefert mit Brom zwei feste Producte; das eine, die *Tetrabromhanfölsäure*, ist krystallinisch und schmilzt bei 114 bis 115°, das zweite, die *Hexabromhanfölsäure*, ist amorph und hat den Schmelzpunkt 177°. Nach der Analyse der Bromverbindungen kommt auch der Hanfölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zu.

K. Peters[2]) hat gefunden, dafs die *Leinölsäure* als eine ungesättigte Säure von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ angesehen werden mufs. Die Säure wurde nach der Methode von Schüler[3]) mit der Abänderung dargestellt, dafs das Baryumsalz nur einmal in Aether gelöst und hierauf die Säure isolirt wurde. Zur Darstellung des *Baryumsalzes*, $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$, wurde Leinölsäure in verdünntem Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak übersättigt und mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, abgeprefst, mit kaltem Aether ausgezogen, sodann unter Alkohol im Wasserstoffstrome bei häufigem Schütteln und Wechseln des Alkohols acht Tage lang hingestellt. Erhitzt man 10 ccm Leinölsäure mit 10 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 5 g amorphem Phosphor auf 200 bis 210°, so erhält man *Stearinsäure* vom Schmelzpunkt 69°.

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 637. — [2]) Daselbst S. 552. — [3]) JB. f. 1857, 358.

E. Painter[1]) lieferte zur Bereitung von *ölsaurem Quecksilberoxyd*[2]) die nöthigen Angaben.

A. Saytzew[3]) theilte Seine Untersuchung über die Oxydation der *Oleïn-* und *Elaïdinsäure*[4]) mit Permanganat ausführlich mit. Bei der unmittelbaren Oxydation der Oleïnsäure (10 g) mit Kaliumpermanganat (10 g in 200 g Wasser) erhält man *Aselaïnsäure* in glänzenden, bei 108° schmelzenden Blättchen. Die Oxydation der Oleïnsäure in alkalischer Lösung wurde ausgeführt, indem Er zu der durch Schnee gekühlten Lösung von oleïnsaurem Kali — dargestellt durch Eingiefsen von 168 g Oleïnsäure in 1 Liter einer wässerigen Lösung von 50 g Aetzkali — allmählich 3 Liter einer 168 g Permanganat enthaltenden Lösung zusetzte. Das Oxydationsproduct, die *Dioxystearinsäure*, $C_{17}H_{33}(OH)_2CO_2H$, schmilzt bei 136,5°, erstarrt bei 119° und ist nicht in Wasser, leicht in heifsem Weingeist löslich. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{35}O_4Na$, und das *Kaliumsalz*, $C_{18}H_{35}O_4K$, wurden durch Sättigen der Säure mit wässerigen Lösungen der kohlensauren Salze und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten. Das *Calciumsalz*, $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ca$, ein weifser, krystallinischer Niederschlag, das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{35}O_4)_2Ba$, eine körnige Fällung, das *Zinksalz*, $(C_{18}H_{35}O_4)_2Zn$, und das *Silbersalz* wurden durch Fällung der mit Weingeist versetzten Lösung des Natriumsalzes mit den entsprechenden Metallsalzen gewonnen. Wird eine ätherische Lösung der Jodstearinsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd verrieben, der Aether verjagt, das Silbersalz durch Salzsäure zersetzt und dann mit Alkohol ausgezogen, so erhält man die in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende *Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{35}(OH)O_2$, vom Schmelzpunkte 83,5 bis 85,5° und Erstarrungspunkte 68 bis 63°. Die *Dioxystearinsäure* von Overbeck[5]), welche durch Verreiben von Silberoxyd mit einer ätherischen Lösung des Bromides der Oleïnsäure auf erwähnte Weise gewonnen wurde, ist mit der Säure von Saytzew identisch. Bei der Destillation unter

---

[1]) Pharm. J. Trans. [3] 16, 1050. — [2]) JB. f. 1885, 1443. — [3]) J. pr. Chem. [2] 33, 300; Ber. (Ausz.) 1886, 20; Bull. soc. chim. [2] 45, 255 (Corresp.) — [4]) JB. f. 1885, 1444. — [5]) JB. f. 1866, 330.

gewöhnlichem Druck erleidet die Dioxystearinsäure tiefgehende Zersetzung; wird sie aber bei 100 bis 150 mm Druck destillirt, so kann aus der Hauptfraction die Säure $C_{18}H_{34}O_3$ vom Schmelzpunkte 77 bis 79° und Erstarrungspunkte 69 bis 66° erhalten werden. Ihr *Natriumsalz*, $C_{18}H_{33}O_3Na$, krystallisirt in rhombischen Blättchen; das *Silbersalz*, $C_{18}H_{33}O_3Ag$, wird aus der Natriumsalzlösung durch Silbernitrat gefällt. — Die Oxydation der Elaïdinsäure wurde unter denselben Bedingungen wie die der Oelsäure ausgeführt und hierbei eine *isomere Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, vom Schmelzpunkte 99 bis 100° und Erstarrungspunkte 86 bis 85° gewonnen, welche sich auch durch ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit in Alkohol und Aether von der aus Oleïnsäure erhaltenen Säure unterscheidet. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{35}O_4Na$, und das *Silbersalz*, $C_{18}H_{35}O_4Ag$, sind analysirt worden. Aus den beiden isomeren Säuren, der Oleïnsäure und der Elaïdinsäure, bilden sich also bei der Oxydation mittelst Permanganat, nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_2 + O + H_2O = C_{18}H_{36}O_4$, zwei isomere Dioxystearinsäuren.

Derselbe und M. Konst. Saytzew[1]) unterzogen ferner die *Oxystearinsäuren* verschiedener Abkunft einer eingehenden Prüfung. Zur Darstellung der Oxystearinsäure von Fremy wurde die aus Mandelöl gewonnene *Oleïnsäure* (100 g) bis zum beginnenden Erstarren abgekühlt, dann allmählich, damit die Temperatur nicht über 35° steige, unter Umrühren mit Schwefelsäure (35 g von 66° B.) vermischt und die Mischung, nachdem sie 20 Stunden bei unter 0° gestanden, in Eiswasser gegossen. Aus dem abgeschiedenen, bald zu einer körnig-krystallinischen Masse erstarrenden Oel wurde die Oxystearinsäure mit Aether ausgezogen und durch Umkrystallisiren so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt 83 bis 85° und der Erstarrungspunkt 68 bis 65° erreicht wurde. Die reine Oxystearinsäure scheidet sich aus Aether als krystallinisches Pulver, aus Alkohol in sechsseitigen Täfelchen aus; sie löst sich zu 8,78 Proc. in Alkohol und zu 2,3 Proc. in Aether bei 20°. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{35}O_3Na$, wird beim Sättigen der alko-

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 541.

holischen Säurelösung mit Natriumcarbonat krystallisirt erhalten. Das *Calciumsalz* enthält 1 Mol. Wasser; das *Silbersalz*, $C_{18}H_{35}O_3Ag$, wird durch Fällen der alkoholischen Natriumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Oxystearinsäure entsteht *Monojodstearinsäure*, eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Reduction in Stearinsäure übergeht. Wird die Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure auf 100° erwärmt, so entsteht eine mit der Oleïnsäure isomere *Verbindung*, $C_{18}H_{34}O_2$, ein farbloser, in Wasser und Alkohol unlöslicher, in Aether leicht löslicher Syrup, welcher bei der stärksten Abkühlung flüssig bleibt. Brom und die Hübl'sche Flüssigkeit [1]) zeigen keine Einwirkung, mit alkoholischem Kali erwärmt liefert die Verbindung nur Oxystearinsäure. Sie wird daher für das *Anhydrid*, $\overline{O-C_{17}H_{34}CO-O-C_{17}H_{34}-CO}$, der Oxystearinsäure angesehen. Das Anhydrid bildet sich auch beim Erwärmen der Oxystearinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (86° B. mit der gleichen Wassermenge), während bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure wahrscheinlich ein Gemisch dieses Anhydrides mit anderen ungesättigten Anhydriden entsteht. Die aus obiger Jodstearinsäure gewonnene Oxystearinsäure erwies sich als mit der Säure von Fremy [2]) identisch. Wird Jodstearinsäure (100 g) mit alkoholischem Kali [60 g KOH auf 200 g Alkohol (99 procentig)] einen Tag stehen gelassen, so erhält man aufser der gewöhnlichen Oleïnsäure noch eine isomere Säure, die *feste Oleïnsäure*, vom Schmelzpunkt 40 bis 45°, welche sich mit Brom und Jod vereinigt und bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 78° schmelzende *Dioxystearinsäure* liefert. Ihr *Natriumsalz*, $C_{18}H_{33}O_2Na$, und *Zinksalz*, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$, wurden dargestellt. — Um die Bildung zweier verschiedener Oleïnsäuren zu erklären, wird angenommen, dafs der Jodstearinsäure die Structur $CH_3-(CH_2)_{13}-CHJ-CH_2-CO_2H$, der gewöhnlichen Oelsäure $CH_3-(CH_2)_{13}-CH=CH-CH_2-CO_2H$ und der festen Oelsäure $CH_3-(CH_2)_{13}-CH_2-CH=CH-CO_2H$ zukommt.

---

[1]) JB. f. 1884, 1823. — [2]) S. 1406.

A. Ssabanejew[1]) berichtete über die Einwirkung von *Schwefelsäure* auf *Oleïnsäure.* Die Oleïnsäure wurde aus dem Oel süfser Mandeln durch Verseifung mit alkoholischem Kali, Ueberführung der Kaliseife in das Bleisalz und Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Zur weiteren Reinigung wurde das Ammonium- und dann das Baryumsalz bereitet, sowie daraus die freie Säure durch Oxalsäure abgeschieden. Sie schmilzt dann bei 14°. 1 Mol. der auf 6° abgekühlten Säure wurde mit 1 Mol. Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,84) behandelt, und das Reactionsproduct nach eintägigem bis einwöchentlichem Stehen mit der doppelten Menge Wasser versetzt; hierbei entstanden zwei Schichten, eine untere, nur Schwefelsäure enthaltende, und eine obere Schicht, das Reactionsproduct, welches in einen in Wasser löslichen und unlöslichen Theil geschieden wurde. Das in Wasser unlösliche Product konnte mittelst Aether in einen festen und flüssigen Theil getrennt werden. Der feste Theil bestand aus *Oxystearinsäure*[2]) vom Schmelzpunkt 79°. 100 Thle. Alkohol (99 procentiger) lösen bei 19° 13,21 Thle. Säure und 100 Thle. Aether 5,6 Thle. Beim Behandeln der Säure mit Jod nach Hübl[3]) tritt keine Addition ein. Ihr *Aethylester* schmilzt bei 44°. Wird die Oxystearinsäure mit feuchtem Phosphortrijodid erwärmt, so erhält man Jodstearinsäure. Der flüssige, in Aether lösliche Antheil wurde durch Alkohol wieder in einen schwer und leicht löslichen Theil geschieden. Ersterer soll Oxystearinsäureanhydrid sein, letzterer erwies sich als ein Gemisch von Oxystearin- und Oelsäure. Das in Wasser lösliche Reactionsproduct bestand aus *Sulfooxystearinsäure*, $C_{17}H_{33}(OH, SO_3H)CO_2H$, mit beigemengten Fettsubstanzen. Die Sulfosäure ist in Alkohol und Aether löslich, vereinigt sich nicht mit Jod und zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Schwefelsäure und Oxystearinsäure. Das *Kupfersalz*, $[C_{18}H_{33}(OH, SO_3, CO_2)Cu]_2Cu(OH)_2 . 3H_2O$, fällt auf Zusatz von Kupferacetat zur wässerigen Lösung des Baryumsalzes als hell-

---

[1]) Ber. (Ausz.) 1886, 239; Bull. soc. chim. [2] 46, 816 (Corresp.) — [2]) Siehe diesen JB. S. 1406. — [3]) JB. f. 1884, 1828.

blauer Niederschlag. Ssabanejew ermittelte ferner, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oleïnsäure ungefähr 20 Proc. der Oleïnsäure als Sulfosäure erhalten werden, dafs 7 bis 5 Proc. der Reaction entgehen und gegen 70 Proc. in Oxystearinsäure und deren Anhydrid übergehen.

L. C. Reimer und W. Will[1]) haben einige Derivate der *Erucasäure* und *Brassidinsäure* dargestellt. Zur Gewinnung der *Erucasäure* wurde Rüböl mit alkoholischem Kali verseift und die Lösung nach dem Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure zersetzt. Löst man nun die ausgeschiedenen Fettsäuren in der dreifachen Menge Alkohol von 95 Proc. auf und kühlt die Lösung auf 0° ab, so scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen ab. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man sie rein. Sie schmilzt bei 84°. Zur Darstellung der *Brassidinsäure*, $C_{22}H_{42}O_2$, wurde das aus dem Rüböl ausgeschiedene Fettsäurengemisch mit verdünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen erhitzt und sodann etwas Natriumnitrit eingetragen. Durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol ist die Säure rein. Das Glycerid der Brassidinsäure, das *Tri-Brassidin* wird gewonnen, wenn man 100 Thle. Rüböl mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,2 und 1 Thl. Natriumnitrit allmählich mischt, die Mischung 24 Stunden lang stehen läfst, die krystallinisch erstarrte, mit heifsem Wasser gewaschene Masse in Aether löst und die Lösung unter 0° abkühlt. Es scheiden sich dann kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 47° ab. Werden sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so schmelzen sie von Neuem bei 36°. Das Glycerid ist in Alkohol fast unlöslich, in Aether und Chloroform leicht löslich. Das Triglycerid der Erucasäure konnte nicht isolirt werden, wohl aber wurde das *Di-Erucin*, $(C_{22}H_{41}O_2)_2(OH)C_3H_5$, in dem „Stearin" der Oelfabrikanten aufgefunden. Dasselbe ist eine gelblichweifse, talgartige Masse, welche sich öfter in den Fässern mit Rüböl, bei längerem Lagern derselben, absetzt. Diese Masse wurde in möglichst wenig Aether gelöst, die filtrirte Lösung mit Alkohol versetzt, wobei sich farblose Krystalle abschieden. Durch noch-

[1]) Ber. 1886, 3320.

malige Behandlung mit Aether und Alkohol erhält man dieselben rein. Das Di-Erucin bildet seidenglänzende Krystalle, welche bei 47° schmelzen und in Aether und Ligroïn leicht löslich, auch in heifsem Wasser löslich, in kaltem dagegen fast unlöslich sind. *Di-Brassidin*, $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$, wird durch Behandeln des Di-Erucins mit Salpetersäure und Natriumnitrit in der oben beschriebenen Weise gewonnen. Es schiefst aus Aether, in welchem es schwieriger als Di-Erucin löslich ist, in schwach glänzenden Krystallen an. Die Aethyläther der Eruca- und Brassidinsäure wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholischen Lösungen der Säuren erhalten. *Erucasäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$, ist ein farb- und geruchloses Oel, welches über 360° unzersetzt siedet und bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt. Der *Brassidinsäure-Aethyläther*, $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 29 bis 30°. Er siedet unzersetzt über 360°. Die Anhydride der beiden Säuren werden erhalten, wenn man gleiche Moleküle Säure und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade zusammenschmilzt. Das *Erucasäureanhydrid*, $C_{44}H_{82}O_3$, ist ein in Alkohol schwer lösliches Oel, welches in einer Kältemischung zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt und in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich ist. *Brassidinsäureanhydrid*, $C_{44}H_{82}O_3$, bildet glänzende Tafeln, welche bei 28 bis 29° schmelzen, sowie in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether und Benzol leicht löslich sind. Die Amide der beiden Säuren entstehen beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherischen, gut gekühlten Lösungen der Anhydride. Das *Erucasäureamid*, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, erscheint in farblosen, bei 84° schmelzenden Nadeln, welche in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwer und in Wasser nicht löslich sind. Das *Brassidinsäureamid*, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, schmilzt bei 90° und zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorige Amid, nur im Allgemeinen eine geringere Löslichkeit. Das *Erucasäureanilid* läfst sich aus dem Anhydride oder aus der Säure durch Kochen mit Anilin darstellen und ist eine bei 55° schmelzende Krystallmasse, leicht löslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol. Das *Brassidinsäureanilid*,

$C_{28}H_{47}NO$, schmilzt bei 78°. Durch Destillation der Kalksalze der beiden Säuren sind entsprechende *Ketone*, krystallinische, in Alkohol sehr schwer lösliche Substanzen, erhalten worden.

Ph. Brunner[1]) hat die Untersuchung über die *Diundecylensäure*, $C_{22}H_{40}O_4$ [2]) fortgesetzt. Die Säure schmilzt bei 29 bis 30° und siedet bei 275° (15 mm Druck). Das *Baryumsalz*, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ba$, und das *Calciumsalz*, $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ca$, werden aus der Ammoniaksalzlösung gefällt. Mit Brom bildet die Säure die *Verbindung* $C_{22}H_{40}Br_2O_4$, ein farbloses Oel. Erhitzt man die Diundecylensäure mit Kalilauge auf 120 bis 130°, so erhält man ungefähr $^1/_3$ der Gesammtmenge an Undecylensäure (Siedepunkt 164 bis 165° bei 15 mm Druck). Die Diundecylensäure ist somit als eine Undecylenoxyundecylsäure, $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}CO{-}O{-}(CH_2)_{10}{-}CO_2H$, aufzufassen. Leitet man Jodwasserstoff in verflüssigte Undecylensäure bis zur vollständigen Sättigung, so entsteht *Monojodundecylsäure*, $C_{11}H_{21}JO_2$, eine farblose, bei 24° schmelzende krystallinische Substanz. Bromwasserstoff liefert analog *Monobromundecylsäure*, $C_{11}H_{21}BrO_2$, einen bei 35° schmelzenden Körper. Die ätherische Lösung der Jodundecylsäure reagirt schon in der Kälte auf undecylensaures Silberoxyd. Destillirt man nach dem Verjagen des Aethers den Rückstand, so geht zwischen 274 bis 276° *Diundecylensäure*, $C_{22}H_{40}O_4$, über, welche bei 29 bis 30° schmilzt, bei 274 bis 275° (15 mm Druck) siedet und demnach mit der aus Undecylensäure durch Polymerisation in der Wärme entstandenen Diundecylensäure identisch ist. — F. Krafft[3]) fand, dafs auch der bei der Ricinusöldestillation zurückbleibende, kautschukähnliche Körper zum Theil durch Polymerisation der Undecylensäure entsteht. Wird dieser Körper mit alkoholischem Kali während mehrerer Stunden im Autoclaven bei circa 160° verseift und die abgeschiedene Säure destillirt, so geht zuerst Undecylensäure über. Aufserdem erhält man noch eine bei 230 bis 240° (15 mm Druck) übergehende Säure.

J. Beckenkamp[4]) machte Mittheilung über den Einflufs

---

[1]) Ber. 1886, 2224. — [2]) JB. f. 1884, 1464. — [3]) Ber. 1886, 2228. — [4]) Zeitschr. Kryst. 12, 169.

des Wasser- und Alkoholgehaltes auf die geometrischen Formen der *Cholsäure*. Sowohl die wasserfreien als die wasserhaltigen und die verschiedenen alkoholhaltigen Krystalle der Cholsäure gehören dem rhombischen Systeme an. Die freie Cholsäure scheidet sich aus heifsem Wasser in mikroskopischen Prismen, dagegen aus Butylalkohol in schönen, dicken Tafeln aus. Die Säure ohne Wasser und ohne Alkohol ist auffallend hemiëdrisch und hemimorph. Die Cholsäure mit Wasser, $C_{20}H_{40}O_5 . H_2O$, liefert, aus verdünnter Essigsäure krystallisirend, meist nadelförmige, hemiëdrische und hemimorphe Krystalle. Cholsäure mit *Methylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . CH_3OH$, erscheint in sphenoïdisch-hemiëdrischen Krystallen, Cholsäure mit *Aethylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_2H_5OH$, in Kryställchen. Die Krystalle der Cholsäure mit *Propylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_3H_7OH$, zeigen aufser der Pyramide noch das Brachydoma. Cholsäure mit *Allylalkohol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_3H_5OH$, und mit *Aethylenglycol*, $C_{20}H_{40}O_5 . C_2H_4(OH)_2$, hatten dieselbe Form einer rhombischen Pyramide. Auf das Axenverhältnifs hat der Eintritt von Wasser keinen nennenswerthen Einflufs; der Eintritt von Alkohol bewirkt eine merkbare Veränderung und zwar bis zum Propylalkohol eine continuirliche in der Weise, dafs das Verhältnifs *a* : *c* nahezu constant bleibt, während sich das Verhältnifs *b* : *c* der Einheit nähert.

Säuren der aromatischen Reihe.

S. Gabriel[1]) hat Seine[2]) Versuche über die Einwirkung von *Salpetrig-* und *Untersalpetersäure* auf *ungesättigte Verbindungen* fortgesetzt. Sättigt man Eisessig (10 Thle.), worin *Aethindiphtalid* (1 Thl.) aufgeschlämmt ist, mit salpetriger Säure und erwärmt unter weiterem Durchleiten desselben Gases auf dem Wasserbade, so gehen die gelben Krystalle des Aethindiphtalids

---

[1]) Ber. 1886, 836. — [2]) JB. f. 1885, 1504.

in Lösung und es scheiden sich feine, wasserhelle Nadeln von *Aethindiphtaliddinitrür*, $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_6H_4(-CO-, \overbrace{O) - C}(NO_2)$ $-CH(NO_2)-CH=\overbrace{C-(O}, -CO-)C_6H_4$, aus. Dieselben lösen sich in den üblichen Lösungsmitteln nicht oder fast nicht, färben sich oberhalb 140° gelb und verwandeln sich bei etwa 160° unter heftigem Schäumen in eine starre, gelbe Masse. Beim Erhitzen mit Nitrobenzol oder Eisessig werden sie gelöst, indem sie unter Entwickelung brauner Dämpfe in *Mononitroäthindiphtalid* übergehen: $C_{18}H_{10}N_2O_8 = C_{18}H_9O_4(NO_2) + HNO_2$. Die letztere Verbindung ist auch in der essigsauren Mutterlauge der obigen enthalten und wird daraus durch Alkohol abgeschieden. Sie bildet feine, schwefelgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Eisessig, spurenweise in heifsem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leicht in heifsem Nitrobenzol, aus dem sie in derben, gelben Nadeln krystallisirt. Sie bräunt sich oberhalb 220° und schmilzt bei 240° unter heftigem Schäumen. Sie löst sich in heifser Kalilauge, in alkoholischer mit violettrother Farbe. Wenn man bei der Darstellung von *Aethindiphtalid* [1]) die Mischung von Bernsteinsäure, Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat statt auf 210 bis 220° längere Zeit auf 250 bis 260° erhitzt, so entsteht *Aethylidenphtalid*, $C_6H_4=[-C(=CH-CH_3)-O-CO-]$ [Rosers [2]) *Phtalyläthyliden*], welches aus dem Product durch Wasserdampf ausgetrieben werden kann. Es ähnelt sehr dem Methylenphtalid, ist jedoch in Petroläther löslich und wird daraus in bei 63 bis 64° schmelzenden Krystallen erhalten. Durch Sättigen einer Lösung des Körpers in Benzol mit Untersalpetersäure (mit salpetriger Säure wird nur eine amorphe Substanz erhalten), Verdunsten und Vermischen des verbleibenden Oeles mit 3 Vol. Alkohol werden Krystalle von *Aethylidenphtaliddinitrür*, C_6H_4 $=[-C(NO_2, CHNO_2-CH_3)-O-CO-]$, erhalten. Es bildet, aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, kleine, wasserhelle Säulen, welche um 90° schmelzen. Durch zweistündiges Erwärmen von Aethylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° wird *Propiophenon-o-carbonsäureamid*, $C_2H_5-CO-C_6H_4-CO-NH_2$, erhalten.

---

[1]) Dieselbe wird genauer angegeben. — [2]) JB. f. 1885, 1487.

Es krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, die gegen 150° sintern, bei 159° schmelzen, sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, wenig in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform lösen. — Erhitzt man *Aethylendibenzoyldicarbonsäure*, $C_{18}H_{14}O_6 = (COOH-C_6H_4-CO-CH_2-)_2$, mit (5 Thln.) alkoholischem Ammoniak etwa sieben Stunden lang auf 100°, concentrirt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und säuert an, so wird eine zweibasische Säure, $C_{18}H_{13}NO_4 (= C_{18}H_{14}O_6 + NH_3 - 2H_2O)$, zuerst als gelbe Emulsion, dann in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden. Dieselben schmelzen bei 230 bis 232°, lösen sich leicht in heifsem Alkohol, wenig in heifsem Eisessig und Aether, sehr wenig in Chloroform und kaum in den sonstigen Lösungsmitteln. Da die Säure wahrscheinlich die beiden Carboxyle noch enthält, so ist sie vielleicht eine *Pyrroldibenzoësäure*, ($CO_2H-C_6H_4C{=}CH-CH{=}C$ (mit NH-Brücke zwischen den beiden C) $-C_6H_4-COOH$?). Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Eisessig vertheilte Säure wird eine Verbindung $C_{18}H_{10}N_2O_5$ erhalten, die aus siedendem Eisessig in kleinen, hellgelben, rhombischen Täfelchen krystallisirt, bei 210° unter lebhaftem Aufschäumen schmilzt, sich schwer in heifsem Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, Benzol, Chloroform und noch schwerer in den sonstigen Lösungsmitteln löst. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Nitrosoreaction.

J. U. Nef[1]) hat Seine[2]) Untersuchung über *Benzochinoncarbonsäuren* fortgesetzt und im Zusammenhange mitgetheilt. Wir ergänzen zunächst das frühere Referat nach der ausführlichen Mittheilung in einigen Punkten. Zur Oxydation des Durols zu *Durylsäure* werden auf 20 g Durol 500 ccm der Salpetersäure von angegebener Stärke angewandt. *Diamidodurylsäure* giebt, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 140° erhitzt, ein *Acetylderivat*, welches aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in kleinen Tafeln vom Schmelzpunkt 275° gefällt wird. Das *Silbersalz des Durylsäurechinons*, $C_6O_2(CH_3)_3CO_2Ag$, fällt aus einer concentrirten Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von

---

[1]) Ber. 1886, 516; Ann. Chem. 237, 1. — [2]) JB. f. 1885, 1526, 1528 u. 1662.

Silbernitrat in goldgelben Nadeln aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in heifsem leichter lösen und beim Erhitzen verpuffen. Durch Stehen desselben mit einer ätherischen Jodäthyllösung wird der *Durylsäurechinonäthyläther*, $C_6O_2(CH_3)_3CO_2C_2H_5$, gewonnen, welcher aus Ligroïn in gelben, bei 51° schmelzenden Nadeln krystallisirt und unzersetzt sublimirt. *Dioxydurylsäure* wird aus der Chinonsäure besser als mit Zinkstaub mit schwefliger Säure dargestellt, welche die Umwandlung schon in der Kälte bewirkt, ohne die Chinonsäure aufzulösen. Die aus schwefliger Säure umkrystallisirte Säure schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Sie ist in Alkohol und Aether *leicht* löslich, und besitzt einen charakteristischen, süfslichen Geruch. Die alkalische Lösung färbt sich erst allmählich durch gelb und roth rothviolett. *Dioxydurylsäure-Aethyläther*, $C_6(OH)_2(CH_3)_3COOC_2H_5$, wird durch Digestion des Chinonsäureäthers (s. oben) mit concentrirter schwefliger Säure bei 60° gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, bildet er farblose, spiefsige Nadeln vom Schmelzpunkt 109° und schwach süfslichem Geruch. In Ligroïn ist er nicht löslich. Die alkalische Lösung ist farblos, wird aber beim Erwärmen in Folge der Verseifung violett. Eisenchlorid oxydirt ihn unter schwacher Grünfärbung zum Durylchinonsäureäther, ebenso Salpetersäure. Wird Durylsäurechinon mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht auf dem Wasserbade (eine halbe Stunde) erwärmt, so geht es unter Kohlensäureentwickelung quantitativ in *Mononitropseudocumolchinon*, $C_6O_2(CH_3)_3NO_2$, über, welches auf Zusatz von Wasser in goldgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113° ausfällt. Dasselbe ist eines der beständigsten Chinone und wird durch langes Kochen mit concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen. Es sublimirt leicht, hat schwachen Chinongeruch und löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, nicht in Wasser oder Alkalien. Durch Erhitzen mit concentrirter schwefliger Säure und etwas Alkohol auf 100° wird es in *Mononitropseudocumolhydrochinon*, $C_6(OH)_2(CH_3)_3NO_2$, übergeführt, das beim Erkalten in langen, goldgelben Spiefsen auskrystallisirt. Aus Aether krystallisirt letzteres in breiten, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 106°, es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform

und Eisessig, etwas auch in heifsem Wasser. Durch Natronlauge wird es blauviolett gefärbt und mit schwach grünlichgelber Farbe gelöst; Eisenchlorid sowie concentrirte Salpetersäure führen es in das Chinon über. — Die dreibasische Säure, *Methyl-p-dinitrotrimellithsäure*, $C_6(NO_2)_2(CH_3)(CO_2H)_3$, die neben Dinitropyromellithsäure bei der Oxydation von Dinitrodurylsäure entsteht, ist in kaltem Wasser nicht leicht löslich, aber in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether; aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt sie in Nädelchen. Sie bildet ein in Wasser zerfliefsliches *Kalksalz*. Basisches Bleiacetat giebt mit dem neutralen Ammonsalz ein schön gelbes *basisches Bleisalz*. Das *Silbersalz* wird nur durch längeres Kochen mit Silbernitrat gefällt; es bildet schwer lösliche, gelbe Krystallblätter. — Die bisher [1]) für Azopyromellithsäureäther gehaltene Substanz ist nunmehr als *Diamidopyromellithsäureäther*, $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4$, erkannt und zwar besonders durch die Bildung einer *Diacetylverbindung*, $C_6(NHCOCH_3)_2(CO_2C_2H_5)_4$, welche sich bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° bildet; aus heifsem Alkohol krystallisirt dieselbe in farblosen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 149°. — *Chinontetracarbonsäure-Aethyläther* (*Pyromellithsäurechinonäthyläther*), $C_6O_2(CO_2C_2H_5)_4$, wird durch Behandlung von Diamidopyromellithsäureäther (5 g) mit (40 ccm) Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) in der Kälte erhalten. Beim Eingiefsen in Wasser fällt das Chinon in goldgelben Nadeln aus; aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt es bei 148 bis 149°. Es ist geruchlos, sublimirbar, sehr beständig gegen Salpetersäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in warmem; salzsaures Hydroxylamin wirkt nur reducirend. Durch Verseifung entsteht Dioxypyromellithsäure. Die gelbe Lösung des Pyromellithsäurechinonäthers in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt und blau fluorescirend; auf Zusatz von Wasser scheidet sich *Dioxypyromellithsäure-Aethyläther* (*Hydrochinontetracarbonsäureäther*), $C_6(OH)_2(CO_2C_2H_5)_4$, in Nadeln aus. Derselbe krystallisirt in hellgelben, bläulich schimmernden Nadeln vom Schmelzpunkt 126 bis

---

[1]) Auch noch in der Mittheilung in Ber. 1886, 516.

128°, sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig zu rein blau fluorescirenden Lösungen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün. Salpetersäure (1,4) führt die Substanz beim Erwärmen in das Chinon über. Bromdampf ist ohne Einwirkung. Verdünnte Natronlauge löst sie unverändert mit gelber Farbe, concentrirte scheidet ein tief zinnoberrothes Natriumsalz aus (ebenso Natriumäthylat in ätherischer Lösung). Warme Natronlauge wirkt verseifend. Die Substanz zeigt demnach grofse Aehnlichkeit mit dem Chinondihydrodicarbonsäureäther (p-Dioxyterephtalsäureäther). Die durch Verseifung des Aethers erhaltene *Dioxypyromellithsäure* (*Hydrochinontetracarbonsäure*), $C_6(OH)_2(COOH)_4$, krystallisirt aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in schwach gelben, breiten Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, noch $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten, das sich nicht ohne Zersetzung durch Erhitzen austreiben läfst. Sie ist in Wasser, besonders heifsem, ziemlich leicht löslich, in den meisten Lösungsmitteln schwer. Die Lösungen sind gelb mit grüner Fluorescenz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv und rein blau gefärbt, die Färbung bleibt tagelang. Ihre Salze zeigen in Lösung gelbe Farbe mit grünlicher Fluorescenz. Das *Silbersalz*, $C_6(OH)_2(COOAg)_4$, ist ein citronengelber, flockiger Niederschlag; trocken ist es lichtbeständig. Das *Bleisalz* bildet einen hellgelben, flockigen, das *Baryumsalz* einen gelblichen, körnigen Niederschlag. Charakteristisch ist das *Natriumsalz*, welches beim Kochen der Säure mit concentrirter Natronlauge in gelblichen Prismen ausfällt, die in Natronlauge selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich sind. Die Dioxypyromellithsäure kann durch Oxydationsmittel nicht in die entsprechende Chinontetracarbonsäure übergeführt werden (es wird an analoge Fälle erinnert). Sowie der p-Dioxyterephtalsäureäther durch Reductionsmittel in ein Derivat des Hexamethylens, den Succinylobernsteinsäureäther, verwandelt wird, so der Dioxypyromellithsäureäther in den *p-Diketohexamethylentetracarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4$. Zu einer concentrirten, heifsen, alkoholischen Lösung des ersteren (2 g) wird viel Zinkstaub (10 g) zugesetzt und dann unter starkem Umschütteln concentrirte

Salzsäure; aus dem Filtrat wird die neue Substanz durch Zusatz von Wasser in farblosen Nadeln abgeschieden. Sie wird auch erhalten durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von *Diamidopyromellithsäure-Aethyläther* mit Zinkstaub und verdünnter (1 : 1) Schwefelsäure: $C_6(NH_2)_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2H + 2H_2O = C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_4 + 2NH_3$. Die in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln enthalten Krystallwasser und schmelzen darin bei 94°; bei 110° entweicht das Wasser und die Substanz wird hart und körnig; sie schmilzt nunmehr bei 142 bis 144° und ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus der ätherischen Lösung fällt Natriumäthylat zuerst ein farbloses, bei weiterem Zusatz ein blafs rosafarbenes Salz. Kalilauge löst den Aether mit gelber Farbe, Säuren fällen ihn unverändert aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung kirschroth. Brom in Schwefelkohlenstoff führt die Substanz alsbald glatt in Hydrochinontetracarbonsäureäther über. Die Gegenwart von Ketongruppen wird durch die Reactionsfähigkeit des Körpers mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und essigsaurem Ammoniak bewiesen; die hierbei entstehenden Producte gleichen im Allgemeinen den aus Succinylbernsteinsäureäther erhaltenen. Eine am Schlusse angefügte Tabelle läfst noch deutlicher die Aehnlichkeit der Eigenschaften der nachstehenden vier Paare erkennen: Succinylbernsteinsäureäther und p-Diketohexamethylentetracarbonsäureäther, p-Dioxyterephtalsäureäther [1]) und Dioxypyromellithsäureäther, p-Dioxyterephtalsäure und Dioxypyromellithsäure, p-Diamidoterephtalsäureäther [2]) und Diamidopyromellithsäureäther.

A. Hantzsch [3]) hat eine allgemeine *Synthese* der höher molekularen *Furfurankörper* aufgefunden, welche in der Einwirkung von *Monochloracetessigäther* auf *Phenole* resp. *Natriumphenolate* besteht. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem z. B. beim gewöhnlichen Phenol zunächst *Phenoxylacetessigäther* gebildet wird: $C_6H_5(ONa) + CH_3–CO–CHCl–COOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5–O–CH(COCH_3)–COOC_2H_5$, aus welchem dann durch

[1]) Baeyer, dieser JB. S. 1398. — [2]) Daselbst. — [3]) Ber. 1886, 1290.

Condensation das Furfuranderivat, $C_6H_4=[-O_{[1]}-C(COOC_2H_5)=C_{[2]}(CH_3)-]$, entsteht. Als das einfachste Glied dieser Reihe ist das von Fittig und Ebert[1]) entdeckte und von Rössing[2]) aus Aldehydophenoxylessigsäure dargestellte *Cumaron*, $C_6H_4=[-O_{[1]}-CH=CH_{[2]}-]$, anzusehen, während die *Cumarilsäure* als *Cumaron-α-carbonsäure*, $C_6H_4=[O_{[1]}-C(COOH)=CH_{[2]}-]$, erscheint. Das obige Furfuranderivat ist demgemäfs als *β-Methylcumaron-α-carbonsäureäther* oder *β-Methylcumarilsäureäther* zu bezeichnen. Zu seiner Darstellung wird absolut trockenes Phenolnatrium (am besten bereitet durch Lösen von Phenol in der berechneten Menge Natriumäthylat und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100 bis 110°) mit der entsprechenden Menge Chloracetessigäther event. unter Kühlung zusammengebracht, die dicke, rothe Flüssigkeit in Wasser gegossen und in ätherischer Lösung mehrmals gewaschen. Das von Aether befreite dunkle Oel besteht wesentlich aus Phenoxylacetessigäther, es ist nicht krystallisirbar und nicht unzersetzt destillirbar. Löst man es unter Kühlung in (dem gleichen Volum) concentrirter Schwefelsäure und giefst nach einigen Stunden in Wasser, so scheidet sich *β-Methylcumarilsäureäther* als Oel aus, welches aus der ätherischen, durch kohlensaures Kali getrockneten Lösung allmählich krystallisirt. Aus Benzol erscheint der Aether in grofsen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 51°. Er siedet unzersetzt bei 290° (uncorr.). Durch alkoholisches Kali wird er schnell verseift. *β-Methylcumarilsäure*, $C_8H_4O(CH_3)COOH$, krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol beim Verdunsten in kurzen, glänzenden Prismen, sublimirt, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt, zerfällt aber, schnell erhitzt oder beim Schmelzen (188 bis 189°), in Kohlensäure und Methylcumaron. *Kaliumsalz*, $C_{10}H_7O_3K.H_2O$, scheidet sich nach dem Verseifen des Aethers beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln aus. Bei 110° wird es wasserfrei. *Ammoniumsalz*, $C_{10}H_7O_3(NH_4).H_2O$, rosettenartig gruppirte Nadeln, verliert bei 110° neben dem Wasser alles Ammoniak. *Baryumsalz*, $(C_{10}H_7O_3)_2Ba.3H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Krystallen, wird bei

---

[1]) JB. f. 1882. 954. — [2]) JB. f. 1884, 1041.

130° wasserfrei. *Silbersalz*, $C_{10}H_7O_3Ag$, krystallinisch, aus viel kochendem Wasser in mikroskopischen Prismen erhältlich. *β-Methylcumaron*, $C_9H_8O = C_6H_4$=[–$O_{[1]}$–CH=$C_{[2]}$(CH_3)–], entsteht aus β-Methylcumarilsäure durch Destilliren oder Erhitzen mit Kalk. Es riecht ähnlich wie Naphtalin, jedoch angenehmer, siedet bei 188 bis 189° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ist es indifferent. Durch Oxydationsmittel wird es total verbrannt. — Das oben erwähnte directe Reactionsproduct von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther scheidet, in Kalilauge gelöst, in der Kälte langsam, rasch beim Kochen, perlmutterglänzende Schuppen von *phenoxylessigsaurem Kali*, C_6H_5–O–CH_2–COOK, ab, woraus hervorgeht, dafs jenes Product wirklich Phenoxylacetessigäther enthält. Auch erhält man die Phenoxylessigsäureäther durch eine ganz analoge Reaction, nämlich Umsetzung von Natriumphenolaten mit Chloressigäther.

A. Hantzsch und E. Lang[1]) haben sodann zum weiteren Nachweise, dafs die Cumarilsäure und die im vorigen Artikel beschriebene *β-Methylcumarilsäure* wirklich homologe Körper seien, nach den zu jeder dieser beiden Säuren führenden synthetischen Methoden eine Dimethylcumarilsäure dargestellt und die so erhaltenen Substanzen identisch gefunden. Nach der Methode von v. Pechmann und Duisberg[2]) kann aus p-Kresol und Acetessigäther *Dimethylcumarin*, $_{[1]}CH_3$–C_6H_3=[–$O_{[4]}$–CO–CH =$C_{[3]}$(CH_3)–], leicht und glatt erhalten werden. Durch Behandlung desselben mit Brom wird das *Monobromdimethylcumarin*, C_7H_6=[–O–CO–CBr=C(CH_3)–], und durch Eintragen des letzteren in heifse, alkoholische Kalilauge das Kaliumsalz der *Dimethylcumarilsäure*, $C_9H_4(CH_3)_2O_3$, erhalten. Andererseits wurde durch Reaction von p-Kresolnatrium auf Chloracetessigäther und Condensation des Productes ein *Dimethylcumaroncarbonsäureäther* vom Schmelzpunkt 55° und Siedepunkt 298 bis 300° und durch Verseifung desselben die entsprechende Säure dargestellt. Diese erwies sich als identisch mit der vorstehenden Dimethylcumarilsäure. Beide Säuren krystallisiren aus Alkohol in kurzen Prismen

[1]) Ber. 1886, 1298. — [2]) JB. f. 1883, 1065.

oder Tafeln, welche bei 224 bis 225° ohne Zersetzung schmelzen, aber bei etwas höherer Temperatur langsam Kohlensäure entwickeln. Sie geben mit Schwermetallsalzen dieselben Fällungen. Durch Erhitzen des Natronsalzes mit Kalk wird *Dimethylcumaron*, $C_8H_4(CH_3)_2O$, als indifferentes, unter 728 mm Druck bei 210° siedendes Oel erhalten. Bezüglich der Leichtigkeit dieser Spaltung steht die Dimethylcumarilsäure somit zwischen der unzersetzt destillirbaren Cumarilsäure und der schon beim Schmelzen sich spaltenden β-Methylcumarilsäure.

A. Hantzsch und G. Pfeiffer[1]) haben die von Ersterem aufgefundene Methode zur Synthese von Furfuranderivaten[2]) zur Darstellung von *Furfurankörpern der Phenanthrenreihe* angewendet. Die Condensation zwischen Chloracetessigäther und α- resp. β-Naphtolnatrium verläuft glatter als mit Phenol und in denselben beiden Phasen. Man erhält reichlich 35 Proc. der berechneten Menge an *Methylnaphtofurfurancarbonsäureäther*[3]), $C_{10}H_6=[-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]$, und zwar je einen aus α- und β-Naphtol. Beide krystallisiren aus Alkohol in glänzenden, flachen Nadeln von gelblicher Farbe und grüner Fluorescenz; sie werden sehr leicht verseift; die beiden Säuren zerfallen partiell schon beim Erhitzen, glatt bei der Destillation mit Kalk in Kohlensäure und Methylnaphtofurfuran. Der α-Aether schmilzt bei 108°. Die *Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäure*, $C_{12}H_6O(CH_3)_\beta COOH_\alpha$, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Täfelchen, aus Eisessig oder Essigäther in strahlig vereinigten, flachen Nädelchen. Von Wasser wird sie kaum, von anderen Medien schwer gelöst. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch Säuren gelatinös gefällt. Sie schmilzt bei 243 bis 245° unter Schwärzung und partieller Zersetzung. Die Salze sind schwer löslich mit Ausnahme der Alkalisalze; diese und die der alkalischen Erden krystallisiren in Nadeln, die übrigen sind amorph. *Methyl-α-naphtofurfuran*, $C_{12}H_7(CH_3)O$, wird am bequemsten er-

---

1) Ber. 1886, 1301. — 2) Dieser JB. S. 1418. — 3) Dieser Bezeichnung liegt das Princip zu Grunde, die complicirteren Furfurankörper nach dem mit dem Furfuranringe verbundenen aromatischen Ringe zu benennen; das Cumaron wäre hiernach als *Benzofurfuran* zu bezeichnen.

halten, indem man Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäureäther mit überschüssigem alkoholischem Kali zur Trockne eindampft und trocken destillirt. Es bleibt lange flüssig und scheidet sich auch aus der Lösung zunächst als Oel ab. Einmal erstarrt, schmilzt es bei 34 bis 35° und siedet dei 297 bis 299° (uncorr.). Es ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, riecht aromatisch, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und verharzt allmählich. Silberlösung reducirt es beim Kochen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett; durch Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche durch Alkalien gelbbraun, durch Säuren wieder grün wird. — *Methyl-β-naphtofurfurancarbonsäureäther* [1]) schmilzt bei 100°, die zugehörige *Säure* bei 253 bis 254°. Ihr *Natriumsalz*, $C_{14}H_9O_2Na.4H_2O$, krystallisirt in glänzenden, bläulich fluorescirenden Nadeln. Das daraus nach Obigem gewonnene *Methyl-β-naphtofurfuran* erstarrt leichter als die α-Verbindung und schmilzt bei 59°; seine schwefelsaure Lösung wird beim Erhitzen rein blau.

A. Hantzsch [2]) versuchte, wiewohl ohne Erfolg, den Furfuransauerstoff in aromatischen Furfuranderivaten vermittelst Phosphorpentasulfid und Ammoniak durch Schwefel resp. Imid zu ersetzen. Wird *Methylcumarilsäureäther* vorsichtig mit Phophorpentasulfid erwärmt, so wird er in *Methylthiocumarilsäureäther*, $C_9H_4O(CH_3)COSC_2H_5$, umgewandelt, welcher sich bei der Behandlung des Productes mit Wasser in feinen, gelben Nadeln ausscheidet. Durch Aufnehmen in Aether gereinigt, bildet er glänzende, gelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 91°. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung wird Methylcumarilsäure regenerirt. Aus *Cumarilsäuräther* (aus Cumarilsäure auf übliche Weise erhalten, Schmelzpunkt 27°, Siedepunkt 274° bei 720 mm Druck), *Methylcumaron* oder *Methyl-α-naphtofur-*

---

[1]) Wegen der Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit den α-Körpern hält H. die aus β-Naphtol erhaltenen für Abkömmlinge des β-Naphto-α-Furfurans, welches, wie das α-Naphtofurfuran, dem Phenanthren analog constituirt ist, während das β-Naphto-β-Furfuran dem Anthracen entsprechen würde. — [2]) Ber. 1886, 2400.

furan konnte durch Phosphorsulfid kein wohl definirtes Reactionsproduct erhalten werden. Von überschüssigem alkoholischem Ammoniak (zweckmäfsig unter Zusatz von Chlorzink) wird Methylcumarilsäureäther erst bei 250 bis 300° angegriffen, und zwar unter Bildung von *Methylcumarilamid*, $C_8H_4O(CH_3)CONH_2$, welches aus heifsem Wasser in kleinen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch in solchen Furfuranderivaten, welche kein Carbäthoxyl mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom *nicht* durch Imid ersetzt, selbst Methyl-β-naphtofurfuran wird von alkoholischem Ammoniak bei 300° nicht angegriffen.

Nach Demselben[1]) reagiren wie Phenol auch die *mehrwerthigen Phenole* in Form ihrer Natriumverbindungen auf *Monochloracetessigäther*, d. h. unter Bildung von zunächst Phenoxylacetessigäther, sodann Furfurancarbonsäureäther. Jedoch können hier Complicationen eintreten theils durch Anlagerung *mehrerer* Furfuranringe an den Benzolkern, theils durch verschiedene *Art* der Anlagerung, und zwar entstehen bei der Einwirkung von Resorcinnatrium auf Chloracetessigäther diese verschiedenen Producte neben einander, gleichviel, welches Mengenverhältnifs angewendet war. Zur Gewinnung der *Oxycumaronderivate* empfiehlt es sich gleichwohl, gleiche Moleküle auf einander wirken zu lassen. Zu 1 Atom in Alkohol gelöstem Natrium fügt man 1 Mol. Resorcin und 1 Mol. Chloracetessigäther, kocht bis zum Eintritt neutraler Reaction auf dem Wasserbade und destillirt den Alkohol ab. Der Rückstand enthält schon das fertige Furfuranderivat, den *m-Oxymethylcumarilsäureäther*, $C_6H_3(OH)_{[1]}{=}[-O_{[3]}-C(COOC_2H_5){=}C_{[4]}(CH_3)-]$, so dafs hier also die Condensation ohne Anwendung von Schwefelsäure verläuft. Der in verschiedener Weise aus dem Rückstande isolirbare Körper bildet weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 178°, ist leicht in Aether, weniger in Alkohol, noch weniger in Benzol löslich. In wässerigen Alkalien löst er sich leicht zu einer bei hinreichender Verdünnung hellblau fluorescirenden Flüssigkeit; bei längerem Stehen, schneller beim Kochen verschwindet die Fluorescenz unter gleichzeitiger Verseifung des Aethers.

---

[1]) Ber. 1886, 2927.

Die freie *m-Oxymethylcumarilsäure*, $[C_8H_3O(OH, CH_3, COOH)]_2 . H_2O$, bildet in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, die bei 110° wasserfrei werden und bei 226° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Das *m-Oxymethylcumaron*, $C_8H_4(OH)O(CH_3)$, wird aus der Säure durch schnelle Destillation erhalten. Es bildet blendend weifse Nadeln, riecht naphtolähnlich, schmilzt bei 96 bis 97° und krystallisirt am besten aus Benzol oder heifsem Wasser, da es in Aether und Alkohol zu leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich sehr leicht, mit Wasserdampf ist es schwer flüchtig, sublimirt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und färbt sich an der Luft allmählich grün. Alle diese Oxycumaronkörper geben, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt (der Aether erst stark erhitzt), eine violette Färbung. Sie gehören zur Metareihe, weil der Oxymethylcumarilsäureäther bei nochmaliger Behandlung mit Natriumäthylat und Chloracetessigäther (dann Schwefelsäure) die beiden isomeren Difurfuranderivate (s. weiter unten) giebt; die isomeren Anaderivate (1, 3, 2), welche nur ein Difurfuranderivat liefern könnten, sind nicht beobachtet worden. — Zur Darstellung der *Benzoldifurfuranderivate* wird trockenes *Resorcindinatrium* (erhalten durch Lösen von 2 At. Natrium in Alkohol, Eintragen von 1 Mol. Resorcin, Abdestilliren des Alkohols und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 120°) unter Kühlung mit 2 Mol. Chloracetessigäther übergossen und das syrupöse, wesentlich aus Resorcyldiacetessigäther bestehende Product in concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Das nach mehreren Stunden durch Wasser abgeschiedene Product besteht aus zwei isomeren *m-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäthern*, $C_{18}H_{18}O_6 = C_6H_2{\equiv}[-O-C(COOC_2H_5){=}C(CH_3)-]_2$. Der in sehr kleiner Menge entstehende α-Aether (dem Anthracen analog constituirt?) krystallisirt aus absolutem Alkohol in haarfeinen, schwach grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, der in reichlicherer Menge gebildete β-Aether (dem Phenanthren entsprechend?) in bei 140 bis 141° schmelzenden, leichter löslichen, kleineren Nadeln von weifser Farbe, die zu lockeren, kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Beide werden leicht verseift; die beiden *m-Benzodimethyldifurfurancarbonsäuren*, $C_{10}H_2O_2(CH_3)_2(COOH)_2$, werden durch Säuren als

gallertartige, kaum filtrirbare Masse gefällt; aus Aether, in den sie nur schwer übergehen, hinterbleiben sie als weifse, mikrokrystallinische Massen, die sich kaum in Wasser, etwas leichter in Alkohol lösen, und erst weit über 310° unter Zersetzung schmelzen. Auch ihre Salze sind einander sehr ähnlich; sie bilden, mit Ausnahme der Alkalisalze, sämmtlich sehr schwer oder gar nicht lösliche Fällungen. Das *m-Benzo-β-dimethyldifurfuran*, $C_6H_2[-O-CH-C(CH_3)-]_2$, wird aus dem Kaliumsalz der entsprechenden Carbonsäure durch Destillation als hellbraunes Oel gewonnen, das, in einer Kältemischung erstarrt, bei circa 17° schmilzt und 270° (unter 720 mm Druck) siedet. Sämmtliche Difurfuranderivate geben mit concentrirter Schwefelsäure eine rein blaue Farbreaction.

E. Lang [1]) hat die Einwirkung von *Monochloracetessigäther* auf *Phloroglucinnatrium* untersucht. Wie bei der Reaction zwischen Resorcin und Chloracetessigäther, entsteht, je nachdem 1 Mol. Phloroglucin als Mono-, Di- oder Trinatriumverbindung mit 1, 2 oder 3 Mol. Chloracetessigäther reagirt, vorwiegend ein Derivat eines *Dioxycumarons*, eines *Oxybenzodifurfurans* oder eines *Benzotrifurfurans*. Alkohol befördert die Bildung des Dioxyproductes, Abwesenheit desselben die des Trifurfuranderivates; auch entsteht, wie beim Resorcin, ersteres direct, letzteres erst durch Condensation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure. Die Darstellung der einzelnen Furfuranderivate des Phloroglucins geschieht im Uebrigen wie beim Resorcin. Wegen der Symmetrie des Phloroglucins giebt es nur *ein* Monofurfuranderivat, den *m-a-Dioxymethylcumarilsäureäther*; $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[3]})=[-O_{[6]}-C(COOC_2H_5)=C_{[4]}(CH_3)-]$. Er bildet weifse, zu Warzen vereinigte Nädelchen vom Schmelzpunkt 242°. Seine alkalische Lösung fluorescirt blau; beim Kochen verliert sie die Fluorescenz und enthält dann ein Salz der *m-a-Dioxymethylcumarilsäure*, $(C_8H_2(OH)_2O(CH_3)COOH)_2 . H_2O$. Sie wird bei 120° wasserfrei und schmilzt bei 281° unter Bräunung und Kohlensäureentwickelung. Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich. Mit warmer

[1]) Ber. 1886, 2934.

Schwefelsäure giebt sie eine indigblaue Lösung, ebenso der Aether. *Oxybenzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther* scheinen sich als Nebenproduct bei der Darstellung des *Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureäthers*, $C_6[-O-C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-]_3$, zu bilden. Letzterer wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform oder einem Gemische von Alkohol und Benzol in schneeweifsen, kugelig aggregirten Nädelchen gewonnen. Dieselben färben sich bei 260° braun und schmelzen bei 296 bis 298° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Der Aether ist im Allgemeinen sehr schwer löslich, am leichtesten noch in siedendem Chloroform. Wässerige Kalilauge verseift ihn schwer, bei Zusatz von Alkohol und Erwärmen jedoch leicht. Die durch Salzsäure gefällte *Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäure*, $C_{18}H_{12}O_9 . H_2O$, gleicht der Kieselgallerte und kann erst nach dem Eindampfen zur Trockne abfiltrirt werden. Sie ist auch in Alkohol und Aether kaum löslich, ihre Salze sind meistens unlöslich und gelatinös. Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_9O_9)_2Ba_3 . 7 H_2O$ (bei 130° wasserfrei), ist dicht, mikrokrystallinisch und unlöslich. Durch Eindampfen des reinen Aethers mit wenig Kali und Kalk und Destilliren werden nur sehr kleine Mengen des *Benzotrimethyltrifurfurans*, $C_6[-O-CH=C(CH_3)-]_3$, erhalten. Dasselbe krystallisirt aus Aether in Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 120° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es bräunt sich langsam an der Luft und giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schmutzig grünbraune Lösung.

Bringt man nach E. Baumann [1]) in Wasser gelöste Alkohole mit Benzoylchlorid zusammen und schüttelt mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so erhält man die *Aether der Benzoësäure*. Diese Reaction läfst sich mit Vortheil zum Nachweise kleiner Mengen Alkohol, auch bei starker Verdünnung, benutzen. Sie eignet sich ferner besonders zur Darstellung der Benzoësäureäther der *Kohlenhydrate*, und zwar läfst sich eine gröfsere oder geringere Zahl von Benzoylgruppen einführen; freilich entstehen dabei immer Gemenge, die sich oft schwer

---

[1]) Ber. 1886, 3218.

trennen lassen. Auch ist die Aetherificirung nie eine vollständige. Wird z. B. eine Lösung von 5 g *Traubenzucker* in 15 g Wasser mit 210 ccm 10procentiger Natronlauge und 30 ccm Benzoylchlorid geschüttelt, so werden 13 g eines Aethergemisches erhalten, dessen Zusammensetzung einem *Tetrabenzoyltraubenzucker*, $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$, nahe kommt. Dasselbe bildet eine weifse, undeutlich krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 60 bis 64°, völlig unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, durch welche es erst beim Kochen langsam zersetzt wird. Wird das Benzoylchlorid der Mischung *allmählich* zugesetzt, so resultiren flüssige oder halbflüssige Producte. Die Unlöslichkeit der Benzoyläther in Wasser ermöglicht ihre Anwendung zum *Nachweise des Traubenzuckers*: 1 bis 2 mg Traubenzucker, in 100 ccm Wasser gelöst, geben beim Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid und der entsprechenden Menge Natronlauge einen sehr bemerkbaren Niederschlag des Benzoyläthers. — *Rohrzucker* giebt bei dem oben näher beschriebenen Verfahren eine krystallinische Substanz annähernd von der Zusammensetzung des *Hexabenzoylrohrzuckers*, $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$. *Glycosamin* liefert bei analoger Behandlung ein krystallinisches Gemenge, aus welchem durch Ausziehen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol lange Nadeln von *Tetrabenzoylglycosamin*, $C_6H_9NO_5(C_7H_5O)_4$, erhalten werden. Dasselbe schmilzt bei 197 bis 198° unter Bräunung, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether. Mit starken Säuren bildet es unbeständige, durch Wasser zersetzbare Salze, durch Kochen mit Alkalien wird es allmählich vollständig zersetzt. Es verbindet sich mit Jodmethyl, woraus folgt, dafs die Amidgruppe nicht durch Benzoyl substituirt ist. *Glycerin* bildet hauptsächlich ein *Dibenzoat*, $C_3H_5(OH)(OC_7H_5O)_2$, welches aus Petroleumäther in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70° krystallisirt; es ist in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht, in Wasser nicht löslich. Die Bildung des Aethers erfolgt sehr leicht; wird das Filtrat nochmals mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, so wird das Glycerin vollständig daraus entfernt.

L. Rügheimer[1]) hat gefunden, dafs, wie bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure Chinolinderivate entstehen[2]), so bei der Behandlung der mit der Malonanilidsäure isomeren *Hippursäure* mit *Phosphorpentachlorid* Körper entstehen, die höchst wahrscheinlich als Derivate des *Isochinolins* anzusehen sind. Schwanert[3]) hat bereits bei dieser Reaction die beiden Körper C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$ erhalten; Rügheimer erhielt unter theilweiser Abänderung der Versuchsbedingungen 5 bis höchstens 13 Proc. einer Substanz, welche ihren Eigenschaften nach wesentlich Schwanert's $C_9H_5Cl_2NO$ war. Dieselbe ist in Alkalien unlöslich, der Sauerstoff daher nicht als Hydroxyl, sondern in ketonartiger Bindung vorhanden anzusehen: C_6H_4(–CCl=N–CHCl–CO–). Wird der Körper mit Phosphoroxychlorid und überschüssigem Phosphorpentachlorid drei Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt, so geht er in eine bei 133 bis 134,5° schmelzende Verbindung $C_9H_5NCl_6$ über, welche als *Dichlorisochinolintetrachlorid* aufgefafst werden kann. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blätterigen Krystallen, ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet jedoch auf dem Wasserbade einen süfslichen Geruch und ist schon unterhalb des Schmelpunktes erheblich flüchtig. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 200° wurde eine Base erhalten, welche bis auf den niedrigeren Schmelzpunkt des Pikrats (186 bis 190°) in allen Eigenschaften mit Hogewerff und van Dorp's[4]) *Isochinolin* übereinstimmte.

G. Neumann[5]) hat Seine[6]) Versuche über *Mononitrophenolbenzoate* und *-nitrobenzoate* fortgesetzt. Durch Behandlung von *o-Mononitrophenolbenzoat* mit einem Gemische gleicher Volume Salpetersäure (1,52) und Schwefelsäure (1,82) wurde ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure erhalten, welche durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser getrennt wurden. — *p-Mononitrophenolbenzoat* (erhalten durch Erwärmen gleicher Thle. p-Nitrophenol und Benzoylchlorid), $C_6H_4(NO_2)OCOC_6H_5$, bildet farblose,

---

[1]) Ber. 1886, 1769. — [2]) JB. f. 1885, 979. — [3]) JB. f. 1859, 319. — [4]) JB. f. 1885, 970. — [5]) Ber. 1886, 2018, 2979. — [6]) JB. f. 1885, 1450.

dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 142,5°. In Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 eingetragen, geht es in *p-Mononitrophenol-m-nitrobenzoat* über, welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heifsem reichlich löslich ist und in langen, weichen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 135,5° krystallisirt. Durch Erwärmen von p-Nitrophenolbenzoat mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 wird das früher beschriebene *o-p-Dinitrophenol-m-nitrobenzoat* erhalten, durch Nitriren mit Salpeter-Schwefelsäure ein Gemenge von m-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. — *m-Mononitrophenolbenzoat* wird wie die o- und p-Verbindung dargestellt und bildet, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther und Alkohol gereinigt, gelblichweifse Krystalle vom Schmelzpunkt 95°. Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 wird es nur in der Wärme angegriffen und in *m-Mononitrophenol-m-nitrobenzoat*, $C_6H_4(\overset{m}{N}O_2)O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$ verwandelt. Die Bestandtheile der gelblichweifsen, bei 129° schmelzenden Verbindung wurde durch Verseifung und Trennung der Baryumsalze ermittelt. *m-p-(δ)-Dinitrophenol-m-nitrobenzoat*, $C_6H_3(\overset{m\,p}{N O_2})_2O(COC_6H_4\overset{m}{N}O_2)$, wurde mittelst Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,53 erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 149°. Durch Behandlung von m-Nitrophenolbenzoat mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein Gemisch von m-Nitrobenzoësäure und (wahrscheinlich) Trinitroresorcin erhalten.

H. Schiff[1]) und G. Pellizzari[2]) haben Ihre[3]) Untersuchungen über *Derivate der m-Monoamidobenzoësäure* auch an der unten angegebenen Stelle mitgetheilt.

H. Schiff[4]) untersuchte im Anschlufs an Seine[5]) früheren Untersuchungen das Verhalten der *m-Monoamidobenzoësäure* gegen *Weinsäure* und *Aepfelsäure.* Wird 1 Mol. Amidobenzoësäure (14 g) mit etwas über 2 Mol. Weinsäure (20 g) vier Stunden lang auf 135 bis 150 oder 160° erhitzt, so entstehen in fast theoretischer

---

[1]) Ann. Chem. 232, 192. — [2]) Daselbst 145. — [3]) JB. f. 1885, 1455 u. 1457. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 28; Ann. Chem. 232, 156. — [5]) JB. f. 1885, 1455; vgl. Pellizzari, daselbst 1460.

Menge Tartramidobenzoësäuren. Die grob pulverisirte, gelbe Masse wird mit heifsem Wasser erschöpft, welches *Tartrylbenzamsäure* und *Tartranbenzamsäure* aufnimmt (s. weiter unten), dann mit Weingeist ausgekocht, welcher *Tartryldibenzamsäure* löst unter Zurücklassung eines grüngelben, aus *Tartrandibenzamsäure* bestehenden Pulvers. *Tartryldibenzamsäure*, $CO_2H-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CO_2H$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als fast farbloses mikrokrystallinisches Pulver aus. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; in der neutralen Ammonsalzlösung werden durch Kupfersulfat blaue Krystallflocken des *Kupfersalzes*, $C_{18}H_{14}N_2O_8(Cu-OH)_2$, gefällt. Durch Kochen mit Acetanhydrid oder Erhitzen auf 180 bis 200° wird sie in *Tartrandibenzamsäure*, $CO_2H-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-CH-CO-N-C_6H_4CO_2H$ (CH und N durch Bindungsstrich verbunden), verwandelt. Diese ist schwierig zu reinigen. Das wie vorstehend erhaltene *Kupfersalz*, $(C_{18}H_{11}N_2O_7)_2Cu_3$, ist von blaugrüner Farbe. Beide Dibenzamsäuren geben beim Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge Tartrat und Amidobenzoat. — Aus dem wässerigen Auszuge des Rohproductes (s. oben) krystallisirt zuerst die *Tartrylbenzamsäure*, $CO_2H-CH(OH)-CH(OH)-CO-NH-C_6H_4-CO_2H$. Aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt bildet sie strohgelbe Knoten oder Warzen von schwach saurem Geschmack und saurer Reaction. Sie zersetzt die Carbonate und bildet mit Alkalien und Erdalkalien leicht lösliche Salze. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Bei 160 bis 170° geht sie in die *Tartranbenzamsäure*, $CO_2H-CH(OH)-CH-CO-NC_6H_4-CO_2H$ (CH und N durch Bindungsstrich verbunden), über. Aus letzterer bestehen die weiteren Anschlüsse aus der wässerigen Lösung des Rohproductes, welche mehr und mehr gefärbt erscheinen und Krusten oder gewölbte Blätter darstellen, die oft die prachtvollsten, blattgrünen, blauen oder violetten Fluorescenzen zeigen, beim Trocknen jedoch gänzlich verlieren. Durch längeres Kochen mit Wasser geht sie in Tartrylbenzamsäure über. Sie reagirt sauer und giebt mit Alkalien und Erdalkalien gelbe oder dichroïtisch grüngelbe Lösungen. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_7NO_6Ba$, wurde durch Fällen mit Alkohol, das *Kupfersalz*, $C_{11}H_7NO_6Cu$, aus

dem Ammonsalze durch Kupfersulfat als grüner, pulveriger Niederschlag erhalten. *Tartranilbenzamsäure*, C_6H_5–NH–CO–CH(OH)–CH–CO–N–$C_6H_4CO_2H$, scheidet sich beim Erwärmen einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Tartranbenzamsäure mit Anilin in kleinen Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 245 bis 246°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Mit Acetanhydrid entsteht ein Acetylderivat, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 197 bis 200°. *Benzamtartridsäure*, CO–CH(O)–CH–CO–N$C_6H_4CO_2H$, entsteht durch Erhitzen beider Monobenzamsäuren auf 200 bis 210°. Sie bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Alkalien lösliches Pulver. Das grüne *Kupfersalz*, $C_{11}H_6NO_5$(Cu–OH), wurde mittelst Kupferacetat erhalten. Durch Erhitzen mit Amidobenzoësäure geht Tartrylbenzamsäure in Tartryldibenzamsäure über. In derselben Art entsteht mit Amidobenzamid *Tartryldibenzamamidsäure*, NH_2–CO–C_6H_4–NH–CO–CH(OH)–CH(OH)–CO–NH_2–C_6H_4–CO_2H. Durch Ausziehen der Masse mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure wird sie als weifses Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Alkalien. Aus der Ammonsalzlösung wird durch Kupferacetat das hellblaue *Kupfersalz*, $C_{18}H_{15}N_3O_7Cu . H_2O$, erhalten. Durch längeres Erhitzen auf 150 bis 160° geht die Säure in das in Ammoniak und Alkohol unlösliche *Tartrandibenzamimid*, NH=[–CO–C_6H_4–NH–CO–CH(OH)–CH–CO–N–C_6H_4–CO–], über, welches aus kochendem Eisessig in kleinen Schuppen krystallisirt. — Durch längeres Erhitzen gleicher Moleküle Amidobenzoë- und Aepfelsäure auf 140 bis 150° wird *Malyldibenzamsäure*, CO_2H–C_6H_4–NH–CO–CH_2–CH(OH)–CO–NH–C_6H_4–CO_2H, als weifses, in heifsem Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver erhalten. Das hellblaue *Kupfersalz* entspricht der Formel $(C_{18}H_{13}N_2O_7)_2Cu_3$.

M. Spica[1]) hat *Chloralthiobenzamid*, CCl_3–CH(OH)NHCSC_6H_5, erhalten durch Erwärmen gleicher Moleküle Chloral und Thio-

[1]) Ann. chim. farm. [4] 4, 29.

benzamid am Rückflufskühler während 20 Minuten, Abpressen der beim Erkalten gebildeten mit einem Oel vermischten Krystallmasse und wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen durch Wasser. Die Substanz bildet gelblichweifse Nadeln von Knoblauchgeruch und zusammenziehendem, dann bitterem Geschmack, bei 104° schmelzend, wenig löslich in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen sie in Blättchen oder rhomboïdalen Tafeln krystallisirt. — Die Reaction zwischen Butylchloral und Thiobenzamid verläuft weniger einfach; aufser Chlorammonium werden zwei stickstoffhaltige aber schwefelfreie krystallinische Substanzen vom Schmelzpunkte 120 bis 121° und 130 bis 131° erhalten. Letztere enthält 37 Proc. Chlor, also ebenso viel wie Schiff und Tossinari's[1]) Verbindung aus Butylchloral und Benzamid; *Butylchloralbenzamid* erfordert jedoch nur 35,85 Proc. Chlor.

E. v. Meyer und Th. Bellmann[2]) theilten eine weitere[3]) Untersuchung der *Isatosäure*, die jetzt für identisch mit *Anthranilcarbonsäure* erklärt wird, mit. Mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) übergossen, verwandelt sich Isatosäure bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Täfelchen von *o-Monoamidobenzhydroxamsäure*, $C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH)$ nach der Gleichung $C_6H_4(CO)NCOOH + H_2NOH = C_6H_4(NH_2)CO-NH(OH) + CO_2$. Sie krystallisirt aus lauwarmem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 82°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. An feuchter Luft zersetzt sie sich bald. *o-Amidobenzoylphenylhydrazin*, $C_6H_4(NH_2)CO-N(NH_2)C_6H_5$, bildet sich leicht beim Erwärmen von Isatosäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung. Nach Beendigung der bei etwa 70 beginnenden Kohlensäureentwickelung scheidet es sich in gelben Nadeln ab, welche, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 170° schmelzen und sich wenig in Chloroform, sehr schwer in Aether lösen. Tertiäre Amine, wie Dimethylanilin, wirken wenig auf Isatosäure ein. Bei dem Versuche, Salze oder Aether der Isatosäure darzustellen, entstehen unter

---

[1]) JB. f. 1877, 609. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 18. — [3]) JB. f. 1884, 897.

Entwickelung von Kohlensäure stets Salze und Aether der Anthranilsäure. *Brenzcatechin* giebt beim Erhitzen mit Isatosäure auf 120 bis 140° *anthranilsaures o-Oxyphenyl*, $C_6H_4(NH_2)COOC_6H_4(OH)$; dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 136°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, färbt Eisenchlorid dunkel und reducirt Silberlösung sofort. Bei mehrstündigem gelindem Sieden von Isatosäure mit Ameisensäure am Rückflufskühler bilden sich zwei Verbindungen, die durch siedenden Aether getrennt werden. Die in Aether lösliche (*Formylanthranilsäure*), $C_{16}H_{16}N_2O_7$, krystallisirt aus Chloroform in haarfeinen, verfilzten, nach dem Trocknen sehr elektrischen Nadeln vom Schmelzpunkte 168°, leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol. Sie läfst sich auch durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure darstellen. Durch Säuren, Alkalien, sowie längeres Kochen mit Wasser wird sie in Ameisensäure und Anthranilsäure oder deren Zersetzungsproducte gespalten. Der in Aether (auch in Wasser, Benzol, Chloroform) kaum lösliche Rückstand krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in Rhomboëdern von der Formel $C_{31}H_{20}N_4O_6$, welche bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in concentrirter warmer Salzsäure, aus der Lösung krystallisiren Prismen, welche wahrscheinlich 2 HCl enthalten und diese bei gelindem Erwärmen, sowie beim Behandeln mit Wasser wieder verlieren. In Alkalien löst sich der Körper leicht, die Natronlösung scheidet langsam feine Nadeln ab, aus denen durch Essigsäure ein bei 201° schmelzender, aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirender Körper erhalten wird. — Die schon im JB. f. 1884, 897 f. erwähnten Substanzen, welche durch Einwirkung von Aethyl- resp. Methylalkohol auf das Product aus *Isatosäure* und Phosphorchlorid entstehen, besitzen die Formeln $C_{17}H_{18}N_2O_5$ resp. $C_{16}H_{16}N_2O_5$. Die erstere bildet zugespitzte Nadeln, welche gegen 170° schmelzen und mit concentrirter Salzsäure bei 120° in Anthranilsäure und Chloräthyl zerfallen, die letztere kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Sie sind indifferent, ihre Constitution noch unbekannt. — Bringt man *Isatosäure* mit überschüssigem Chlorkalk in Chloroform zusammen, so entstehen unter spontaner Erwärmung

kleine Mengen einer mit der Isatosäure *isomeren* Verbindung $C_8H_5NO_3$, welche sich in Chloroform löst. Sie wird aus ihrer Lösung in Aceton durch Petroleumäther in kleinen spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 240° gefällt, löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, ebenso in Ammoniak, jedoch ohne Bildung von Anthranilamid. — *Acetylisatin* wird durch Chromsäure in Eisessig zu *Acetylanthranilsäure* (Schmelzpunkt 180°) oxydirt und ist demnach dem Isatin nicht analog constituirt.

R. Dorsch [1]) hat Seine [2]) Untersuchung über *Halogenderivate* der *Isatosäure* vervollständigt. In Eisessig suspendirte Isatosäure (1 Thl.) wird durch Erhitzen mit etwa 2 Thln. Brom auf dem Wasserbade in weiſse, perlmutterglänzende Blättchen von *Monobromisatosäure*, $C_6H_3Br(CO)NHCOOH$, übergeführt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt, schmilzt diese bei 270 bis 275°; sie ist ziemlich löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Wasser, Chloroform, Aether und Benzol. Dieselbe Säure wird, nur weniger rein, erhalten, wenn man Isatosäure mit Wasser und Brom bei 50 bis 60° digerirt. Sie wird durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure in Kohlensäure und *m-Monobrom-o-amidobenzoësäure* vom Schmelzpunkt 208° gespalten, durch Lösen in heiſsem Ammoniak und Concentriren in das *Amid* dieser Säure übergeführt, welches bei 177° schmilzt und sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, gar nicht in Aether löst. — Wird Isatosäure mit 4 Thln. Brom und Eisessig auf 100° erhitzt, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung die bekannte, bei 226 bis 228° schmelzende *p-m-Dibrom-o-amidobenzoësäure*, deren Eigenschaften näher beschrieben werden. Durch Erhitzen der Mutterlauge mit weiterem Brom wird je nach den Umständen eine bei 119° schmelzende *Tribrom-* oder eine bei 115° schmelzende *Tetrabromanthranilsäure* erhalten. Beide sublimiren leicht in Nadeln; die erstere ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, leicht in Aether und Chloroform, weniger in Benzol, sehr schwer in Wasser (selbst heiſsem); die Tetrabromsäure ist

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 32. — [2]) JB. f. 1884, 898.

in Alkohol äufserst löslich. Durch Erhitzen von Isatosäure mit Eisessig und grofsem Ueberschufs von Brom im Rohr auf 100° wurde nur obige Dibromanthranilsäure erhalten. In Eisessig suspendirte *Mononitroïsatosäure* löst sich beim Erhitzen mit überschüssigem Brom bei 100° auf, die Lösung scheidet beim Erkalten lange gelbe Nadeln von *Monobromnitroanthranilsäure*, $C_6H_2Br(NO_2, NH_2)COOH$, ab. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 272°, lösen sich in heifsem Wasser; leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, ziemlich in Aether, nicht in Chloroform und Benzol. Wird die essigsaure Mutterlauge mit Brom zur Trockne verdampft und der Rückstand in Aceton gelöst, so scheiden sich allmählich goldgelbe, zu breiten Nadeln vereinigte Blättchen einer *Dibromnitroanthranilsäure* aus, die bei 203° ohne Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Benzol, Chloroform und Aether, kaum in Wasser lösen, während die Mutterlaugen beim Verdünnen mit Wasser kleine gelblichweifse Nadeln einer *Tribromnitroanthranilsäure* ausscheiden. Letztere schmilzt bei 196° ohne Zersetzung, ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol. — Wird Isatosäure, in Chloroform suspendirt, im Sonnenlichte mit trockenem Chlor behandelt, so geht sie in *Monochlorisatosäure* über, welche jedoch auf diesem Wege nicht frei von unveränderter Isatosäure erhalten werden konnte und bei 245 bis 248° schmolz. — Halogenisirte Isatosäuren wurden ferner durch Oxydation substituirter Isatine mit Chromsäure und Eisessig nach der Methode von Kolbe[1]) erhalten. Monobromisatin gab so die obige *Monobromisatosäure*, Dibromisatin, nach Baeyer und Oekonomides[2]) bereitet, eine, aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in verwachsenen Prismen krystallisirende *Dibromisatosäure*, $C_6H_2Br_2(CO)NCOOH$, vom Schmelzpunkte 255°, ziemlich löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Aether, nicht in Wasser. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe in obige *Dibromanthranilsäure* (Schmelzpunkt 226 bis 228°), durch

---

[1]) JB. f. 1884, 895. — [2]) JB. f. 1882, 626.

längeres Erhitzen mit Ammoniak in deren Amid, lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 196 bis 197°, übergeführt, die sich sehr schwer in den meisten Lösungsmitteln lösen, am leichtesten noch in Aceton und Alkohol, aus welchen monokline Tafeln anschiefsen. Monochlorisatin giebt oxydirt eine *Monochlorisatosäure*, $C_6H_3Cl(CO)NCOOH$, welche aus Alkohol und Aceton in länglichen, rechtwinkeligen Blättchen vom Schmelzpunkt 265 bis 268° krystallisirt und sich schwer in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast nicht in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser löst. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie eine bei 204° schmelzende *Monochloranthranilsäure*, die aus Alkohol in langen weifsen Nadeln krystallisirt, sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, leicht in Aether, Benzol und salzsäurehaltigem Wasser, weniger in Chloroform, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösungen zeigen gelbliche Farbe und violette Fluorescenz, ebenso die ihres *Amids* (welches durch Erhitzen von Chlorisatosäure mit Ammoniak in breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 172° erhalten wird) und die der entsprechenden Dichlorderivate (s. unten). Durch Oxydation von Dichlorisatin (vom Schmelzpunkt 186°, von Monochlorisatin durch seine gröfsere Löslichkeit in Alkohol zu trennen) wird *Dichlorisatosäure*, $C_6H_2Cl_2CONCOOH$, erhalten. Sie krystallisirt aus Aceton und Alkohol in gelben (rhombischen?) Prismen, welche bei 254 bis 256° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in Aceton und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol lösen. Sie wird durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure (zum geringen Theil auch durch Wasser) in *Dichloranthranilsäure* vom Schmelzpunkt 222 bis 224°, leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Wasser, übergeführt, durch längeres Erwärmen mit Ammoniak auf 100° in das *Amid* dieser Säure, welches im Allgemeinen sehr schwer löslich ist und aus Alkohol und Aceton in kurzen, breiten, bei 284° schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Monobromnitroisatin*, $C_6H_2(NO_2)BrCONC(OH)$, wurde durch Behandlung von Bromisatin mit concentrirter Schwefelsäure und Kalisalpeter als orangegelber Körper erhalten, der aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, mikroskopisch nicht unterscheidbaren Kryställchen

krystallisirt und bei 237° schmilzt. Es ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Wasser und Aether. In kalter Natronlauge löst es sich mit dunkelrother Farbe, die sehr bald heller wird unter Abscheidung eines orangegelben Niederschlages; wird die Mischung zum Kochen erhitzt, so entsteht wieder eine dunkelrothe Lösung, die auch bei längerem Stehen klar bleibt. Bezüglich der Betrachtungen über die Stellung der Halogenatome in obigen Verbindungen sei auf die Abhandlung verwiesen.

W. Panaotović [1]) hat die *p-Methylisatosäure* studirt, welche nach Kolbe's [2]) Methode aus p-Methylisatin [3]) durch Oxydation dargestellt wurde. Das hierbei (mit einer Ausbeute von 90 Proc. des letzteren) erhaltene sandige Krystallpulver geht durch Umkrystallisiren in blafsgelbe Krystallblätter über. Die Methylisatosäure, $C_6H_3(CH_3)CONHCOOH$, löst sich sehr schwer in Wasser (auch warmem) leichter in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, sehr leicht in Aceton. Sie zersetzt sich bei 245° unter plötzlicher Volumzunahme, schmilzt aber erst oberhalb 300°. Gegen Wasser und Säuren ist sie beständiger als Isatosäure. Durch kalte Salpetersäure von der Dichte 1,48 wird sie in *Mononitro-p-methylisatosäure* übergeführt, welche, durch Wasser abgeschieden, aus Benzol in blafsgelben, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 175° krystallisirt, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löst. Wird Methylisatosäure mit 5 Thln. Salzsäure ($D = 1{,}2$) am Rückflufskühler erwärmt, so löst sie sich unter Kohlensäureentwickelung und beim Erkalten scheiden sich lange, rothe Nadeln von *salzsaurer p-Methylanthranilsäure*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)COOH . HCl$, aus. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Kohle werden kurze, farblose, rhombische Prismen vom Schmelzpunkt 207° erhalten, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Aether lösen. Die daraus nach bekannter Methode isolirte *p-Methylanthranilsäure*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 57. — [2]) JB. f. 1884, 895. — [3]) P. J. Meyer, JB. f. 1883, 1034.

krystallisirt aus Wasser in rhombischen, faserigen Säulen von den Formen $\infty P, 0P$, die bei 172° schmelzen, sich schwer in kaltem und warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Nach ihren Eigenschaften ist sie mit Jacobsen's [1]) *α-Monoamido-m-toluylsäure* identisch, giebt aber, ihrer Bildungsweise entsprechend, bei der Behandlung mit salpetriger Säure *p-Homosalicylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[4]}, COOH_{[3]})$, vom Schmelzpunkt 151° (rhombische Prismen von der Combination $\infty\bar{P}\infty, \infty\breve{P}\infty, \infty P$), während Jacobsen's *α*-Säure hierbei o-Homosalicylsäure ergab. Panaotović glaubt daher, dafs die Stellungen, welche Jacobsen Seiner *α*- und *β*-Amido-m-toluylsäure zuschreibt, zu vertauschen seien. Durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak ($D = 0{,}895$) wird die Methylisatosäure in *p-Methylanthranilsäureamid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONH_2)$, übergeführt (kleine, farblose Säulen vom Schmelzpunkt 178°, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Ligroïn und Benzol), durch Kochen mit Anilin in *p-Methylanthranilamid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, CONC_6H_5)$ (perlmutterglänzende, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 240°, fast unlöslich in Wasser, etwas leichter in Aether, Petroläther, Benzol, leicht in Chloroform), durch gelindes Erwärmen mit Phenylhydrazin in *p-Methylanthranilamidoanilid*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)CON(NH_2)C_6H_5$, kleine, perlmutterglänzende Krystalle (aus Alkohol) oder rhombische Säulen (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 198°, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform. Phenylhydrazin reagirt mit der Methylisatosäure demnach wie Ammoniak und Anilin. Absoluter Alkohol verwandelt die Methylisatosäure bei 180° in *p-Methylanthranilsäure-Methyläther*, $C_6H_3(CH_3, NH_2, COOCH_3)$. Derselbe, durch Destillation im Dampfstrome gereinigt, krystallisirt aus Wasser in langen, rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 62°, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Wasser löslich. Durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird Methylisatosäure vollständig zersetzt, durch Erwärmen mit Chromsäure und Eisessig nicht wesentlich angegriffen, sondern nur entfärbt.

---

[1]) JB. f. 1881, 787.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler wird p-Methylisatin in das bei 172° schmelzende *Acetyl-p-methylpseudoïsatin* von Duisberg[1]) verwandelt. Dieses scheidet bei gelindem Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak *Acetyl-p-Methylisatinamid*, $C_6H_3(CH_3)(NH-C_2H_3O)CO-CONH_2$, als weifsen, krystallinischen Niederschlag ab, der sich kaum in Wasser, schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol löst und daraus in rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 141° krystallisirt. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Methylisatin bei gelindem Erwärmen unter Wasseraustritt zu *Phenylhydrazin-p-Methylisatin*, $C_6H_3(CH_3)C(N_2HC_6H_5)NC(OH)$, welches in Wasser fast unlöslich, in warmem Alkohol und Chloroform sich leicht löst und daraus in goldgelben Nadeln krystallisirt. Es sublimirt unzersetzt bei 240° und schmilzt erst oberhalb 300°. Auf Acetylisatin und Acetylmethylisatin wirkt Phenylhydrazin unter Bildung einer bei 115° resp. 255° schmelzenden Verbindung; beide bedürfen noch genauerer Untersuchung.

W. Pfitzinger[2]) theilte vorläufig mit, dafs *Isatinsäure* sich mit Aceton in alkalischer Lösung unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer *Chinolincarbonsäure* condensire, welche mit Böttinger's[3]) *Aniluvitoninsäure* identisch zu sein scheine. Sie schmilzt bei 240 bis 241°, ist in heifsem Wasser reichlich, viel schwerer in kaltem löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. Die Säure löst sich aber auch in verdünnten Mineralsäuren. Das *Silbersalz* bildet mikroskopische, auch in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

W. Brömme[4]) theilt unter Bezug auf die Untersuchung von G. Müller[5]) mit, dafs Er die *m-Cyanbenzoësäure* eingehend untersuche und bereits dargestellt habe: das Silber-, Baryum-, Calcium- und Zinksalz, den Methyl- und Aethyläther, das Amid, das Amidoxim, das Platindoppelsalz und das Schwefelwasserstoffadditionsproduct.

---

[1]) JB. f. 1885, 1150; in dem Original (von Panaotović) finden sich an dieser Stelle einige Incorrectheiten *(H. S.)*. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 100. — [3]) JB. f. 1878, 832; f. 1881, 833 f. — [4]) Ber. 1886, 1756. — [5]) Dieser JB. S. 1106.

H. Eckenroth[1]) stellt *Salol* (*Salicylsäure-Phenyläther*) dar, indem Er, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade, einen Strom von Phosgengas durch eine innige Mischung gleicher Moleküle Natriumsalicylat und Phenolnatrium leitet, bis eine Probe an Wasser kein Phenol mehr abgiebt, und dann mit Wasser das Chlornatrium entfernt: $C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa + COCl_2 = C_6H_4(OH)COOC_6H_5 + 2NaCl + CO_2$. Das erhaltene Salol krystallisirt aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 43°. *Monobromsalol*, $C_{13}H_9BrO_3$, wurde erhalten durch allmählichen Zusatz von Brom zu einer Lösung von Salol in 4 bis 5 Thln. Alkohol bis zur bleibenden Färbung und Umkrystallisiren der beim Stehen abgeschiedenen Verbindung aus Alkohol. Es bildet weiſse, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 98,5° (uncorr.), nicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und Aether.

E. F. Smith und E. B. Knerr[2]) haben durch Behandlung der bei 172° schmelzenden *m-Monochlorsalicylsäure* in alkoholischer Lösung mit Jod und Quecksilberoxyd[3]) eine *m-Monochlorjodsalicylsäure*, $C_6H_2(OH)ClJCOOH$, erhalten. Die durch das Baryumsalz gereinigte Säure krystallisirt aus heiſsem, verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt unter geringer Zersetzung bei 224°, ist in Wasser, selbst kochendem, schwer löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Folgende Salze sind dargestellt: *Natriumsalz*, $C_7H_3ClJO_3Na . 2H_2O$, lange, flache, in Wasser lösliche Nadeln; *Calciumsalz*, $(C_7H_3ClJO_3)_2Ca . 5H_2O$, schöne röthliche Nadeln; *Baryumsalz*, $[(C_7H_3ClJO_3)_2Ba]_2 . 9H_2O$, lange röthliche, schwer lösliche Nadeln; *Magnesiumsalz*, $[(C_7H_3ClJO_3)_2Mg]_2 . 11H_2O$, röthliche, in heiſsem Wasser leicht lösliche Blättchen; *Zinksalz*, $(C_7H_3ClJO_3)_2Zn . 3H_2O$, weiſse, büschelförmig vereinigte Nadeln, in heiſsem Wasser leicht löslich. Der *Methyläther* bildet flache, breite Nadeln vom Schmelzpunkt

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 928. — [2]) Am. Chem. J. 8, 95. — [3]) Ohne Quecksilberoxyd wird hierbei eine *Chlorjodbenzoësäure* erhalten, deren *Baryumsalz* der Formel $(C_6H_3ClJCO_2)_2Ba . 4H_2O$ entspricht; die Säure bildet gekrümmte, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 210°.

129 bis 130°, der *Aethyläther* weiße Tafeln. Durch Auflösen der bei 213 bis 214° schmelzenden Dichlorsalicylsäure in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Eisessig wird das 1,2,4,6-*Dichlornitrophenol* vom Schmelzpunkt 122° erhalten, ebenso beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in eine Lösung der Säure in Eisessig. Beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Salicylsäuremethyläther entsteht gleichzeitig *α-m-Mononitrosalicylsäureäther* vom Schmelzpunkt 94°, leicht löslich in kaltem Aether, und ein in letzterem schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 118°, der beim Verseifen *β-m.-Mononitrosalicylsäure* liefert.

A. Peratoner[1]) hat eine Anzahl von *Alkylderivaten* des *Mono-* und *Dibromsalicylsäure-Methyläthers* untersucht. Zur Darstellung von *Monobromsalicylsäure-Methyläther*[2]), $C_6H_3(Br_{[5]}, OH_{[2]}, COOCH_{3[1]})$, werden gleiche Moleküle Salicylsäuremethyläther und Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung mit Eis gemischt und nach einigen Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Bromwasserentwickelung erwärmt. Die beim Erkalten erstarrende farblose Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen langen glänzenden Nadeln schmelzen bei 61° und sieden unzersetzt bei 264 bis 266° (uncorr.). Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt der Aether in prismatischen (triklinen?) Tafeln. Er löst sich kaum in Wasser, wenig in kaltem, leicht in warmem Methylalkohol und in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Seine Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Der Aether wird schon durch kalte Sodalösung zum kleinen Theil, durch kochende vollständig verseift. Die so dargestellte reine *Monobromsalicylsäure* schmilzt bei 165°[3]). Aus dem Methyläther wurden die nachfolgend beschriebenen Alkylderivate durch Einwirkung von Kalihydrat und Jodalkylen dargestellt; die Reaction ist jedoch stets eine unvollständige, so daſs es der oft umständlichen Trennung

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 405. — [2]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] 10, 340 (1844); Henry, JB. f. 1869, 568. — [3]) Die durch Bromirung von Salicylsäure dargestellte Säure (Hübner und Heinzerling, JB. f. 1872, 541; Henry a. a. O.) ist stets durch unveränderte Salicylsäure verunreinigt.

von unveränderter Substanz bedarf. *Methylbromsalicylsäure-Methyläther*, $C_6H_3Br(OCH_3)COOCH_3$, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln oder bisweilen in perlmutterglänzenden Blättern. Er schmilzt bei 39 bis 40° und siedet unzersetzt bei 295 bis 296° (uncorr.). Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. *Methylbromsalicylsäure*, $C_8H_7O_3Br$, wird aus dem vorstehenden Aether durch Verseifung gewonnen. Da ihr Kaliumsalz sich in 50 procentiger Kalilauge sehr wenig löst, während das der Bromsalicylsäure leicht, so kann die Säure auch direct aus dem rohen Aether dargestellt werden. Durch Bromiren von Methylsalicylsäure oder Bromiren und darauf folgendes Verseifen von Methylsalicylsäuremethyläther wurden immer unreine Producte erhalten. Die Methylbromsalicylsäure krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 119°, der durch Verunreinigung mit Bromsalicylsäure erhöht wird (bis 134°). Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in heifsem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und werden durch Verdunstung in Krusten erhalten, das *Kaliumsalz* aus starker Kalilauge in zerfliefslichen Schüppchen. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, $(C_8H_6BrO_3)_2Ba \cdot 3H_2O$, welche bei 100° entwässert werden und an der Luft wieder alles Krystallwasser aufnehmen. Das *Calciumsalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Ca \cdot 4H_2O$, bildet lange asbestähnliche Nadeln, die erst bei 130° das Wasser verlieren und es aus der Luft nur theilweise wieder aufnehmen. Das *Magnesiumsalz*, $(C_8H_6BrO_3)_2Mg \cdot 5H_2O$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden flachen Nadeln oder auch Blättchen, ist leicht löslich und wird bei 100° wasserfrei. Das *Silbersalz*, $C_8H_6BrO_3Ag \cdot H_2O$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, sehr lichtempfindlichen Nadeln, die bei 120° entwässert werden, das *Bleisalz* bildet ein weifses, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver. *Aethylbromsalicylsäure*, $C_6H_3(COOH_{[1]}, OC_2H_{5[2]}, Br_{[5]})$, wird wie die methylirte Säure durch Verseifung ihres Methyläthers gewonnen, jedoch mit geringerer Ausbeute. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°, die gut löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem Wasser, reichlich in siedendem sind. Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht, das Kaliumsalz ist in concentrirter Kalilauge löslicher als das der methylirten Säure. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_8BrO_3)_2Ba . 4H_2O$, bildet concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 100° unter Schmelzung entwässert werden, das *Calciumsalz*, $(C_9H_8BrO_3)_2Ca . 2H_2O$, farblose Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100 bis 110° verlieren, der *Methyläther* lange Nadeln vom Schmelzpunkt 49° und Siedepunkt 300 bis 302° (uncorr.). *Propylbromsalicylsäure-Methyläther* bildet sich beim Erhitzen von Bromsalicylsäuremethyläther mit Propyljodid und Kali nur in geringer Menge; durch seine relative Beständigkeit gegen eine 5- bis 7 procentige Kalilösung wird er von unverändertem Bromsalicylsäureäther, der hierdurch verseift wird, getrennt. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur ölförmig, erstarrt bei stärkerer Abkühlung, schmilzt wieder bei 1 bis 2° und siedet bei 321 bis 324° (741 mm Druck). Die *Propylbromsalicylsäure*, $C_6H_3Br(OC_3H_7)COOH$, durch Verseifung des Methyläthers mit alkoholischer Kalilösung gewonnen, krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr zerbrechlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 62 bis 63°. *Isopropylbromsalicylsäure-Methyläther* siedet bei 303 bis 305° (uncorr.), *Isopropylbromsalicylsäure* bildet zerbrechliche Nadeln vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. *Dibromsalicylsäure-Methyläther*, $C_6H_2(OH_{[2]},Br_{[3]},Br_{[5]},COOCH_{3[1]})$, wird erhalten entweder durch Behandeln von Dibromsalicylsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder Zusatz von Brom zu dem durch Eis gekühlten Monobromsalicylsäuremethyläther, Stehen während einiger Stunden und Verjagen des überschüssigen Broms. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol und in Aether. Die daraus durch Verseifung dargestellte *Dibromsalicylsäure* schmilzt bei 218 bis 219° und ist identisch mit der direct aus Salicylsäure erhaltenen [1]). Durch Erhitzen des Methyläthers mit Jodmethyl und methylalkalischer Kalilösung wird *Methyldibromsalicylsäure-Methyläther*

[1]) JB. f. 1877, 734.

gewonnen [1]) und durch Erwärmen mit 5 procentiger Kalilösung von unverändertem Dibromsalicylsäuremethyläther befreit, welcher dadurch allein verseift wird. Der reine (aus der entsprechenden Säure dargestellte) Aether bildet farblose, bei 53° schmelzende Nadeln, die sich in den Lösungsmitteln leicht lösen. Die daraus durch Verseifung dargestellte *Methyldibromsalicylsäure* krystallisirt aus einer Mischung gleicher Theile Wasser und Alkohol aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 193 bis 194°, welche sich in Wasser sehr wenig, in den anderen Lösungsmitteln leichter lösen. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_8H_5Br_2O_3)_2Ba]_2 . 5 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in concentrisch oder warzenförmig gruppirten feinen Nadeln, die sich in warmem Alkohol reichlich lösen. Der in analoger Weise dargestellte und gereinigte [2]) *Aethyldibromsalicylsäure-Methyläther*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)COOCH_3$, krystallisirt aus seiner bei 50° gesättigten Lösung in verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 43 bis 44°. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhält man daraus die *Aethyldibromsalicylsäure*, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 156° krystallisirt und auch in warmem Wasser wenig löslich ist.

Derselbe [3]) hat ferner zur Ermittelung der Constitution der *Dibromsalicylsäure* das Dibromphenol genauer untersucht, welches durch trockene Destillation des Baryumsalzes jener Säure für sich oder mit Baryt oder Sand erhalten wird [4]). Eine bessere Ausbeute an diesem *Dibromphenol* als nach den genannten Methoden erhält man durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen von je 0,5 g Dibromsalicylsäure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder besser verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure zu 3 Thln. Wasser) in zugeschmolzenen Röhren auf 220 bis 230°. Bei der Destillation des Productes im Dampfstrome geht zuerst ein Oel, dann festes Tribromphenol vom Schmelzpunkt 90 bis 92° über. Das Oel wird durch Fractioniren in einen bei 195 bis 210°

---

[1]) Dagegen wurde durch Erhitzen von Dibromsalicylsäure mit 2 Mol. Jodmethyl und Kalihydrat auf 160° nur Dibromsalicylsäure neben viel gasförmigen Producten erhalten. — [2]) Hierbei wird jedoch auch ein Theil des äthylirten Aethers verseift. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 401. — [4]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] 13, 103 (1845).

und einen bei 235 bis 245° siedenden Antheil zerlegt. Ersterer besteht aus *o-Monobromphenol*, wie die Analyse und die Ueberführung bei der Behandlung der essigsauren Lösung mit Salpetersäure in das bei 117 bis 118° schmelzende *Dinitrobromphenol* beweist [1]). Letzterer besteht wesentlich aus dem *Dibromphenol* $C_6H_3(OH)_{[1]}Br_{[2]}Br_{[4]}$ [2]); es schmilzt nach dem Erstarren bei 35 bis 36° und siedet bei 238 bis 239° (nicht corr.), mit Brom liefert es das Tribromphenol vom Schmelzpunkt 91 bis 92°, mit Salpetersäure (sp. G. = 1,50) Pikrinsäure. Da die angewendete Dibromsalicylsäure rein war, so konnten die Nebenproducte nur durch eine Zersetzung des Dibromphenols entstanden sein; ein directer Versuch mit diesem ergab die Bildung von Mono- und Tribromphenol beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 250°.

H. Wende [3]) hat durch Behandlung von Buchenholztheer*kreosot* (Fraction 219 bis 224°, aus fast reinem Kreosol bestehend [4]) mit Natrium und Kohlensäure eine *Kreosolcarbonsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, OCH_{3[3]}, OH_{[4]}, COOH_{[6]})$, erhalten. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol oder Ligroïn gereinigt, bildet dieselbe concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 180 bis 182°, schwer löslich in Wasser, kaum in Benzol und Petroleumäter, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie unzersetzt. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Das *Ammoniumsalz*, $C_9H_9O_4NH_4$, bildet zu Kugeln vereinigte Nadeln, das *Kaliumsalz*, $C_9H_9O_4K$ (aus der ätherischen Lösung durch alkoholisches Kali erhalten), kleine, leicht lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_9O_4)_2Ba$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in kleinen, ziemlich schwer löslichen Nadeln aus. Das *Bleisalz*, $(C_9H_9O_4)_2Pb$, ist ein weifses, das *Kupfersalz*, $(C_9H_9O_4)_2Cu$, ein gelbes Pulver; beide werden aus dem Ammoniumsalze durch Fällung erhalten. Der *Methyläther*, $C_9H_9O_4(CH_3)$, bildet von Oel durchtränkte Krystalle des rhombischen Systems. Nach Fock ist $a:b:c = 0,5285:1:0,7334$. Formen $0P$ (001), $\infty\check{P}\infty$ (010), $\check{P}\infty$ (011), P(111). Die kleinen

---

[1]) Körner, JB. f. 1875, 337. — [2]) Körner, JB. f. 1866, 573. — [3]) Ber. 1886, 2324. — [4]) Tiemann und Koppe, JB. f. 1881, 546.

farblosen Krystalle bilden anscheinend hexagonale Pyramiden. Winkel (011) : $01\bar{1}$ = 68° 34′; 001 : 111 = 57° 30′. Nicht spaltbar; Schmelzpunkt 92°. Mit Eisenchlorid giebt der Methyläther eine blaugrüne Färbung. Der *Aethyläther*, $C_9H_9O_4(C_2H_5)$, bildet kleine Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 77°.

W. Staedel[1]) beschreibt eine praktische Darstellungsweise der *Phenylessigsäure*, welche sich auf das von Beckurts und Otto[2]) zur Umwandlung der Nitrile in Säuren angegebene Verfahren stützt. Das aus käuflichem Benzylchlorid (800 g) gewonnene rohe, zwischen 210 und 235° aufgefangene Benzylcyanid (623 g) wird in Antheilen von 100 g mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und auf directer Flamme so lange erhitzt, bis die an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaction eintritt, dann sich selbst überlassen. Bei der nun eintretenden heftigen Reaction entweichen etwa 10 Proc. des Benzylcyanids in Dampfform, welche in einer näher beschriebenen Vorrichtung aufgefangen werden. Nach dem Erkalten wird mit Wasser vermischt und hierdurch die Phenylessigsäure abgeschieden (Ausbeute aus obiger Menge 615 g nebst nur 15 g Phenylacetamid). Bei weniger heftigem Verlauf der Reaction wird relativ mehr Phenylacetamid erhalten.

Edv. Hjelt[3]) hat *o-Toluylsäure* in *Phtalid* übergeführt durch Einleiten von Bromdampf in die auf 140° erhitzte Säure. Die Reaction verläuft heftig, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, indem die zuerst gebildete Säure $C_6H_4(CH_2Br)COOH$ denselben nach der Gleichung $C_6H_4(CH_2Br)COOH = C_6H_4=[-CH_2-O-CO-] + HBr$ abspaltet.

J. Guareschi[4]) berichtete über Umwandlung von Naphtalinderivaten in *substituirte Phtalide* durch Oxydation mit Chromsäure. Er[5]) hat bereits früher die Bildung von *p-Dibromphtalid* vom Schmelzpunkt 187,5° aus dem bei 82° schmelzenden Dibromnaphtalin[6]), sowie aus Tetrabromnaphtalin vom Schmelzpunkt

---

[1]) Ber. 1886, 1949. — [2]) JB. f. 1877, 698. — [3]) Ber. 1886, 412. — [4]) Ber. 1886, 1154. — [5]) JB. f. 1883, 603. — [6]) Hierbei entsteht, wie auf S. 1157.

175° [1]) mitgetheilt; ferner ist, wie Hönig [2]) nachgewiesen hat, die aus Nitronaphtalin durch Chromsäure von Beilstein und Kurbatow erhaltene Verbindung als *o-Mononitrophtalid* anzusehen. Sodann hat Biginelli durch Oxydation von Chlorbromnaphtalin (Schmelzpunkt 66 bis 67°), das aus α-Chlornaphtalin und Brom bereitet war, ein schön krystallisirendes *Monochlorbromphtalid*, $C_8H_4ClBrO_2$, vom Schmelzpunkt 179° erhalten. Guareschi hat nun [3]) das *β-Dichlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 68° (10 g), in Eisessig (150 ccm) gelöst, mit einer Lösung von Chromsäure (30 bis 35 g) in Eisessig (300 bis 400 ccm) oxydirt. Beim Mischen tritt spontane Erwärmung ein. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade läfst man erkalten und verdünnt mit 7 bis 8 Vol. Wasser, wodurch *p-Dichlornaphtochinon* abgeschieden wird, concentrirt, filtrirt nochmals, dampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. Hierbei bleibt *Dichlorphtalid* zurück. Weitere Antheile werden durch wiederholtes Eindampfen des Filtrates gewonnen, die noch chromhaltige Verbindung durch Lösen in warmer Natronlauge, Aufkochen, Filtriren und Fällen mit Salzsäure gereinigt. *p-Dichlor-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°, sublimirt in schönen Nadeln, ist kaum in Wasser, aber in Aether löslich. Durch Aetznatron wird es in *Monochloroxynaphtochinon* verwandelt, das beim Ansäuern in röthlichen Flocken ausfällt. Mit Phenylhydrazin giebt es eine in Alkohol mit rothvioletter Farbe lösliche Masse; durch Anilin wird es in *Monochlornaphtochinonanilid*, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, verwandelt, granatrothe, bei 183 bis 185° schmelzende Nadeln. *p-Dichlorphtalid*, $C_8H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_{[1]}Cl_{[4]}=[-CH_{2[2]}-O-CO_{[3]}-]$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Säulen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 163°, ist sublimirbar, sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es ist unlöslich in Ammoniak und Soda, löslich in Alkalihydraten und daraus durch Säuren wieder

---

Note 2 mitgetheilt wird, aufser Dibromphtalid und Dibromnaphtochinon eine *Dibromphtalsäure*, deren Anhydrid bei 208° schmilzt. — [1]) Nuove ricerche sulla naftalina 1885. — [2]) JB. f. 1885, 1489. — [3]) Schon erwähnt in Atti della R. Acc. delle Sc. d. Torino, 1885.

fällbar. Es reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Phenol und Schwefelsäure keinen Farbstoff, mit salzsaurem Hydroxylamin keine Verbindung. — Man erhält also durch Oxydation von α_1-α_2-Derivaten des Naphtalins mit Chromsäure gleichzeitig und in wechselndem Verhältnifs Naphtochinone, Phtalide und Phtalsäuren.

O. Aschan[1]) hat gefunden, dafs *Phtalsäureanhydrid* beim Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Rhodanammonium auf 150 bis 160° oder Rhodankalium auf 200° in *Phtalimid* übergeht. Im ersteren Falle beträgt die Ausbeute an rohem Phtalimid 92 Proc. der theoretischen. Folgende Kennzeichen des Phtalimids werden als neu angegeben. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in flachen Prismen mit schräg abgestumpften Enden; in Benzol ist es fast, in Ligroïn ganz unlöslich. Durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure geht es in Phtalsäure über. Mit concentrirtem Ammoniak übergossen, geht es bei einigem Stehen in ein schweres, aus Rhomboëdern gebildetes Krystallpulver über, welches die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Wislicenus[2]) beschriebenen *Phtalyldiamids*, $C_6H_4(CONH_2)_2$, besitzt. Diese Umwandlung ist als Reaction auf Phtalimid verwendbar. Von kochendem Essigsäureanhydrid wird Phtalimid nur langsam angegriffen, nach 12 Stunden war noch ein Theil unverändert; aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten *Acetylphtalimid*, $C_6H_4(CO)_2N-C_2H_3O$, in grofsen Pyramiden. Durch Umkrystallisiren aus *absolutem* Alkohol oder Eisessig gereinigt, schmilzt es bei 132 bis 135°, wird aber schon bei 100° durch längeres Erhitzen zersetzt. Durch Alkalien wird es schon in der Kälte in Essigsäure und Phtalimid gespalten, ebenso durch Kochen mit Wasser und selbst 96 procentigem Alkohol. In kaltem Wasser ist es unlöslich, ebenso in Ligroïn, kaum löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, schwer in Aether, leicht in kochendem Eisessig oder Benzol.

Derselbe[3]) hat die bisher unbekannte freie *Phtalaminsäure*, $C_6H_4(CO_2H, CONH_2)$, erhalten, indem Er eine durch

---

[1]) Ber. 1886, 1398. — [2]) JB. f. 1884, 1286. — [3]) Ber. 1886, 1401.

Stehenlassen von *Phtalimid* mit überschüssiger 25 procentiger Kalilauge (bis eine Probe, mit Salzsäure neutralisirt, kein Phtalimid mehr in langen Nadeln abscheidet) bereitete concentrirte Lösung von phtalaminsaurem Kali mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschufs versetzte. Die Ausscheidung von Krystallen der Phtalaminsäure beginnt nach einigen Minuten und ist nach einer bis zwei Stunden beendet, sie läfst sich durch Reiben mit einem Glasstabe sehr beschleunigen. Man wäscht die auf dem Saugfilter gesammelten Krystalle mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure und trocknet im Exsiccator. Die so erhaltene Säure, grofse, kurze, wasserhelle Prismen, ist in trockener Luft ganz beständig. Sie schmilzt bei 148 bis 149°, wird bei 155° durch Zerfall in Phtalimid und Wasser wieder fest und schmilzt nun bei 228 bis 229° (Phtalimid). Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, nicht in Ligroïn. Keines dieser Lösungsmittel eignet sich zur Krystallisation der Säure, da dieselben zersetzend einwirken. Kochende verdünnte Säuren führen sie augenblicklich in Phtalsäure über. Das *Silbersalz* [1]), $C_8H_6NO_3Ag$, wird durch Lösen der Säure in 1 Mol. Ammoniak, Zusatz von Alkohol und Silbernitrat in der berechneten Menge in achtseitigen glänzenden Blättern erhalten. Mit *Anilin* bildet die Phtalaminsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

A. Claus und R. Hoch [2]) haben die Einwirkung des *Phosphorpentachlorids* auf *Phtalsäureanhydrid* eingehend untersucht. Die Reaction tritt im geschlossenen Rohr bei 170° ein und ist bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses über 1 Mol. Chlorid auf 1 Mol. Anhydrid (ohne einen solchen bleibt etwas Anhydrid unverändert) nach 12 bis 14 Stunden vollständig. Das Gewicht des erhaltenen reinen *Phtalylchlorids* (vom Siedepunkt 269 bis 270°) ist mindestens gleich dem des angewendeten Anhydrids. Die Fraction 240 bis 260° enthält zufolge einer Nebenreaction kleine Mengen einer chlorhaltigen Säure, ihre

---

[1]) Landsberg, JB. f. 1882, 812. — [2]) Ber. 1886, 1187.

Menge steigt mit gesteigerter Versuchstemperatur. — Ein zweites Molekül Phosphorchlorid wirkt auf Phtalylchlorid nach v. Gerichten[1]) erst bei 200° ein, die Umsetzung ist erst nach 70 stündigem Erhitzen auf 225 bis 230° (v. Gerichten läfst nur 50 Stunden auf 210 bis 220° erwärmen) beendigt. Schneller verläuft sie bei 245° (in 14 bis 15 Stunden), besonders wenn man direct 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. PCl_5 zusammenbringt. Das Product ist stets ein durch fractionirte Destillation nicht trennbares Gemenge von *Phtalyldichlorid*, $C_6H_4=C_2Cl_2O_2$, und *Phtalyltetrachlorid*, $C_6H_4=C_2Cl_4O$. Die Isolirung des letzteren gelingt am besten, indem man das Gemenge in Ligroïn löst und an nicht trockener Luft verdunsten läfst; es wird daher zuerst das Dichlorid unter Bildung von Anhydrid zersetzt, alsdann scheidet sich das Tetrachlorid in grofsen prismatischen oder tafelförmigen Krystallen aus, die bei 88° schmelzen und gegen 274° sieden. An nicht ganz trockener Luft überziehen sie sich mit einer porcellanartigen Schicht von Anhydrid, welche beim Wiederauflösen in Ligroïn zurückbleibt. Schneller als durch Wasser (welches langsamer als auf das Dichlorid einwirkt) wird das Tetrachlorid durch Erwärmen mit alkoholhaltigem Wasser zersetzt. Das bei 47° schmelzende Isomere (Gerichten) wurde nie beobachtet. Die niedriger (bei 240 bis 260°) siedende Fraction des Productus aus 1 Mol. Anhydrid und 2 Mol. PCl_5 enthält gechlorte Benzoësäuren, insbesondere gelang die Abscheidung reiner *o-Monochlorbenzoësäure*. Ihre Bildung erfordert die Gegenwart freien Chlors und hiermit in Uebereinstimmung konnte Phosphortrichlorid sowie auch Phosgen[2]) in dem Reactionsproduct nachgewiesen werden. — Die Reaction von 3 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid (oder von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Phtalylchlorid) vollendet sich bei 280 bis 290° in 10 Stunden. Das Product enthält eine gröfsere Menge Phosgen, das Hauptproduct ist nicht mehr das Gemenge von Di- und Tetrachlorid (vom Siedepunkt 265 bis 272°), sondern die Fraction

---

[1]) JB. f. 1880, 859. — [2]) Von der abgespaltenen Carboxylgruppe herrührend.

240 bis 260°, welche bei der Zersetzung ein bei 128° schmelzendes Gemenge von *Monochlorbenzoësäure* (3 Mol.) mit *Dichlorbenzoësäure* (1 Mol.) liefert. — Bei Erhöhung der Phosphorchloridmenge auf 4 bis 5 Mol. (die Reaction ist hier bei 280 bis 290° nach 12 Stunden beendigt) treten keine höher gechlorten Benzoësäuren auf, sondern neben den bisherigen Producten unter weiterer Steigerung des Phosgens *Perchlormethan* (wohl aus dem zweiten Carbonyl des Anhydrids gebildet) und Gemenge von *Di-* und *Trichlorbenzolen*; bei noch weiterer Steigerung (auf etwa 7 Mol.) wird kein Säurechlorid mehr erhalten, während als neue Producte *Perchlorbenzol*, *Pentachlorbenzol* und, wie es scheint, Tetra- und Trichlorbenzol auftreten. — Die Erwägung, dafs die Bildung von o-Chlorbenzoësäure die von o-Chlorbenzotrichlorid voraussetze, führte zu Versuchen über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzotrichlorid; auch hierbei wurden zunächst Mono- und Dichlorbenzotrichlorid, dann neben Perchlormethan gechlorte Benzole bis zum Perchlorbenzol erhalten.

A. Piutti[1]) machte eine Mittheilung über die Einwirkung des *Phtalsäureanhydrids* auf *Amide* und *Amidophenole.* Die Amide einbasischer Säuren, mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen, geben *Phtalimid* und freie Säuren: $R-CONH_2 + C_6H_4=C_2O_2=O = RCOOH + C_6H_4=C_2O_2=NH$. Die Reaction verläuft um so glatter, je kleiner das Radical R ist, sie giebt fast theoretische Mengen von Phtalimid resp. substituirtem Phtalimid bei Formamid, Formanilid, Acetamid, Acetanilid, Aethylacetamid, kleinere bei Benzamid und Benzanilid; mit Oxamid ist sie erst bei 200 bis 205° vollständig, mit Cyanamid und Dicyanamid reagirt Phtalsäureanhydrid energisch unter Bildung von Cyansäure. Durch Schmelzen von Phtalanhydrid mit *p-Monoamidophenol* wird *p-Oxyphenylphtalimid*, $C_6H_4(OH)_{[1]}(N=C_2O_2=C_6H_4)_{[4]}$, erhalten, welches aus Essigäther in glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 287 bis 288° krystallisirt, mit concentrirter Schwefelsäure ein *Sulfoderivat* — perlmutterglänzende Blättchen — und mit Acetanhydrid ein *Acetylderivat*, $C_6H_4(OCOCH_3)N=C_2O_2=C_6H_4$, bei 238,5°

[1]) Gazz. chim. ital. **16**, 251.

schmelzende Nädelchen, bildet. In Ammoniak löst es sich schwer, leicht dagegen in Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes der *p-Oxyphenylphtalaminsäure*, $C_6H_4(OH)NH-CO-C_6H_4-COOH$, welche bei 289° unter Spaltung in Wasser und Oxyphenylphtalimid schmilzt. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 verwandelt letzteres in *Trinitro-p-oxyphenylphtalimid*, $C_6H(OH)(NO_2)_3N{=}C_2O_2{=}C_6H_4$ (hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 210°), welches mit Essigsäureanhydrid ein *Acetylderivat*, $C_6H(OCOCH_3)(NO_2)_3N{=}C_2O_2{=}C_6H_4$, in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 177° liefert. Bei keiner Reaction, der das p-Oxyphenylphtalimid unterworfen wurde, enstand Phtalimid oder Phenylphtalimid. *Triamidophenol* (*Pikramin*) liefert mit Phtalsäureanhydrid *Triphtalylamidophenol*, $C_6H_2(OH)(N{=}C_2O_2{=}C_6H_4)_3$, welches, da es in den gebräuchlichen Medien sehr wenig löslich ist, durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Es schmilzt oberhalb 300° und krystallisirt beim Erkalten. Mit Ammoniak und Anilin zersetzt es sich unter Bildung von Phtalimid resp. Phenylphtalimid. In Kalilauge löst es sich unter Erwärmung, Salzsäure fällt aus der Lösung *Pikramintriphtalsäure*, $C_6H_2(OH)(NH-CO-C_6H_4-COOH)_3$, welche aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nädelchen krystallisirt und oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt. In kalter Salpetersäure (1,48) löst sich der Körper zu einer rothbraunen Flüssigkeit, aus welcher allmählich Phtalimid und dann *Diphtalyldiamidochinon*, $C_6H_2(O_2)(N{=}C_2O_2{=}C_6H_4)_2$, in seidenglänzenden gelben Nadeln krystallisirt [$C_6H_2(OH)(N{=}C_2O_2{=}C_6H_4)_3 + O = C_6H_2(O_2)(N{=}C_2O_2{=}C_6H_4)_2 + C_6H_4{=}C_2O_2{=}NH$]. Es schmilzt gegen 277°, ist wenig löslich in Alkohol und Essigäther, etwas mehr in Essigsäure, leichter in Salpetersäure. Durch Einleiten von schwefliger Säure in die essigsaure Lösung wird *Diphtalyldiamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(N{=}C_2O_2{=}C_6H_4)_2$, in kleinen glänzenden Prismen erhalten, die sich in siedendem Alkohol lösen, bei 310° noch nicht schmelzen, mit Acetanhydrid ein Acetylderivat geben und durch Salpetersäure wieder zu dem Chinon oxydirt werden. Letzteres reagirt lebhaft mit primären und secundären Aminen unter Bildung rother oder violetter Körper; mit Phenylhydrazin entsteht eine bei

173 bis 174° schmelzende Verbindung, welche aus heißem Alkohol in Prismen krystallisirt. Diese Verbindung, sowie die mit Amidobenzoësäure entstehende, sind noch näher zu untersuchen.

J. Guareschi[1]) hat durch partielle Oxydation des bei 107° schmelzenden Dichlornaphtalins mit Chromsäure in Essigsäure eine neue *(α-)Monochlorphtalsäure*, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, neben geringen Spuren eines Chinons erhalten. Die Säure krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadelu vom Schmelzpunkte 184°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,16 Thle. der Säure. In Alkohol und Aether ist sie löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure erhitzt, giebt sie ein Phtaleïn, welches sich in Kalilauge mit schön violetter Farbe löst. Das *Silbersalz* ist ein mikrokrystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Das *Anhydrid* sublimirt in farblosen, bei 122 bis 123° schmelzenden Nadeln. Aus dem bei 130 bis 131° schmelzenden Dibromnaphtalin wird auf demselben Wege eine bei 176 bis 178° schmelzende *Bromphtalsäure* erhalten.

Ch. Soret[2]) beschrieb die Form des *β-Monochlorphtalsäureanhydrids*[3]) als triklin. Axenverhältniſs: $a:b:c = 0,86625:1:1,15725$. Winkel der Axen: $zx = 109^0 11'$, $xy = 115^0 6'$, $yz = 108^0 4'$. Beobachtete Flächen: (001), (100), (010), $(1\bar{1}0)$, $(01\bar{1})$, (011), $(01\bar{3})$, $(2\bar{1}\bar{1})$, $(2\bar{1}\bar{3})$. Die Krystalle sind verlängert in der Richtung der x-Axe, tafelförmig nach der z-Axe. Normalenwinkel: $(001):(100) = 57^0 13'$, $(100):(010) = 53^0 43'$, $(001):(010) = 57^0 30'$, $(1\bar{1}0):(100) = 54^0 55'$, $(01\bar{1}):(00\bar{1}) = 70^0 57'$. — *Aldehydophtalsäure*, $C_6H_4(COH, COOH)$, bildet sehr dünne, gebrechliche Tafeln, die nicht vollständig gemessen werden konnten. Monoklin. $a:b:c = 0,68752:1:?$; $x/z = 112^0 48'$. Flächen: (100), (001), (010), (110). Spaltbar sehr leicht nach (001), leicht nach (010). Normalenwinkel $(100):(001) = 67^0 12'$, $(010):(110) = 57^0 38'$. Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene. *Calciumaldehydophtalat* $[C_6H_4(COH)COO]_2Ca . 2H_2O$, bildet ziemlich gute, sehr kleine weiſse Krystalle des monoklinen Systems. $a:b:c = 1,73274:1:0,67366$; $x/z = 110^0 28'$.

---

[1]) Ber. 1886, 135. — [2]) Arch. ph. nat. [3] 16, 461, 464. — [3]) Rée, dieser JB.: Sulfosäuren.

Flächen: (100), (011), (110), (310), ($\bar{4}$11), ($\bar{2}$11?). Normalenwinkel: (100):(110) = 58° 22′, (100):(011) = 72° 48′, (110) : (011) = 52° 27′. Ebene der optischen Axen (010).

G. Stallard[1]) erhielt aus dem Bromnitronaphtalin, bezw. Bromamidonaphtalin, durch dessen Oxydation Guareschi[2]) die bei 174 bis 176° schmelzende *Monobromphtalsäure* gewonnen hatte, durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol *α-Monobromnaphtalin*. Demnach müfste auch dem Bromatom der genannten Monobromphtalsäure die α-Stellung zugeschrieben werden, wenn nicht die Angaben von Meldola[3]) entgegenständen. Dieselbe obige Diazoverbindung liefert mit Bromwasser ein Perbromid und dieses beim Erwärmen mit Eisessig ein *Dibromnaphtalin* vom Schmelzpunkt 130 bis 130,5°, welches mit dem sogenannten γ-Dibromnaphtalin identisch zu sein scheint. Bezüglich der weiteren theoretischen Speculationen mufs auf das Original verwiesen werden.

F. Ahrens[4]) ist es gelungen, die *Terephtalsäure* nach der Sandmeyer'schen Methode in *Cyanterephtalsäure* und diese in *Trimellithsäure* überzuführen, doch mufste für den vorliegenden Zweck die Methode abgeändert werden, da die Amidoterephtalsäure sich in verdünnter Salzsäure nicht löst. Die Cyanterephtalsäure konnte nur in rohem Zustande, jedoch annähernd mit dem richtigen Stickstoffgehalt isolirt werden, die Trimellithsäure dagegen rein dargestellt werden[5]). Gelegentlich dieser Arbeit sind folgende, bisher unbekannte Derivate der Terephtalsäure dargestellt worden. *Mononitroterephtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3(NO_2)(COOCH_3)_2$, wird aus dem Silbersalz durch Jodmethyl erhalten und krystallisirt aus Aether in schönen, bei 70° schmelzenden Prismen. *Monoamidoterephtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2$, aus dem Silbersalz durch Jodmethyl oder aus dem Nitroäther durch Reduction erhalten, krystallisirt am besten aus Aether, schmilzt bei 126° und zeigt in alkoholischer oder ätherischer Lösung starke blaue

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 187. — [2]) JB. f. 1883, 604; vgl. JB. f. 1884, 552. — [3]) JB. f. 1885, 750. — [4]) Ber. 1886, 1634. — [5]) Ausbeute ist nicht angegeben, die Synthese hat wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.

Fluorescenz. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung fällt das *salzsaure Salz*, $C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2 . HCl$, in weifsen Nadeln, die durch Wasser sogleich zerlegt werden, in alkoholisch-salzsaurer Lösung aber mit *Platinchlorid* das Doppelsalz, $[C_6H_3(NH_2)(COOCH_3)_2 . HCl]_2PtCl_4$, als schön krystallinischen Niederschlag ausscheiden. — Läfst man in ein Gemisch von 10 Thln. Amidoterephtalsäure, 12 Thln. concentrirter Salzsäure und 30 Thln. Kupferchlorür unter Erwärmen und heftigem Umschütteln 4 Thle. Natriumnitrit allmählich zufliefsen, so scheidet sich nach Beendigung der heftigen Reaction *Monochlorterephtalsäure*, $C_6H_3Cl(COOH)_2$, als gelblichweifser Niederschlag ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol gereinigt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Cl(COOAg)_2$, ist ein weifser Niederschlag. Der in der gewöhnlichen Weise erhaltene *Methyläther*, $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$, krystallisirt aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60°. Der *Aethyläther* bildet ein Oel. *Monochlorterephtalylchlorid*, $C_6H_3Cl(COCl)_2$, siedet gegen 300° und erstarrt theilweise krystallinisch; durch Ammoniumcarbonat wird daraus das *Monochlorterephtalamid*, $C_6H_3Cl(CONH_2)_2$, erhalten, welches sich aus verdünntem Alkohol in Krusten abscheidet, die erst oberhalb 300° schmelzen.

M. Fileti [1]) fand, dafs die durch Oxydation von Brom-p-toluylsäure mit Kaliumpermanganat entstehende *Monobromterephtalsäure* im Gegensatz zu Fischli's [2]) Angabe nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum neben Schwefelsäure *wasserfrei* ist. Dieselbe krystallisirt aus siedendem Wasser in sehr feinen mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 296 bis 297° und starker chromatischer Polarisation. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, sehr wenig in Wasser (auch siedendem) und Aether, unlöslich in Benzol. Das *Silbersalz* war von gelatinöser, nach dem Trocknen hornartiger Beschaffenheit und eignete sich nicht zur Analyse. Der mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff dargestellte

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 284. — [2]) JB. f. 1879, 686.

Methyläther krystallisirt in kleinen Prismen von starker chromatischer Polarisation, die bei 52 bis 53° (42° Fischli) schmelzen.

C. Schulze und E. Nägeli[1]) haben die Zweifel an der Identität der von Schulze und Barbieri[2]) aus Zersetzung von Eiweifsstoffen mit Salzsäure sowie aus etiolirten Lupinenkeimlingen erhaltenen optisch activen[3]) *Phenylamidopropionsäure* mit dem synthetischen, optisch inactiven *Phenylalanin*[4]) dadurch gehoben, dafs Sie ersteres[5]) nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp[4]) in *Tyrosin* überführten. Dasselbe wurde durch sein Aussehen sowie die Hoffmann'sche und Piria'sche Reaction identificirt. Sie glauben daher, dafs die noch vorhandenen Differenzen in derselben Weise zu erklären sind, wie die sonst zwischen optisch activen und inactiven Modificationen derselben Substanz beobachteten.

A. Michael und G. M. Browne[6]) haben durch Einwirkung von Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt) auf Phenylpropiolsäure zwei neue *Monobromzimmtsäuren* erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht getrennt werden können. Die eine derselben, welche *β-Monobromzimmtsäure* genannt wird[7]), bildet lange, platte Nadeln vom Schmelzpunkt 158,5°, oder, aus Alkohol krystallisirt, rhombische Platten. Sie ist in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich. Durch Auflösen in kaltem, concentrirtem Ammoniak oder Kalilauge wird sie momentan in ein indifferentes, in Wasser unlösliches Oel zersetzt (charakteristischer Unterschied von den bisher bekannten Säuren, die sich ohne Zersetzung lösen). Das *Ammoniumsalz* bildet lange Nadeln, nicht zerfliefslich und leicht löslich in Wasser, das *Baryumsalz* concentrisch gruppirte Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, leicht löslich in kaltem Wasser, das *Cadmiumsalz* concentrisch gruppirte Nadeln, das *Bleisalz* einen amorphen Nieder-

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 11, 201. — [2]) JB. f. 1883, 1377. — [3]) JB. f. 1884, 1414 (Schulze und Bofshard). — [4]) JB. f. 1883, 1192. — [5]) Allerdings nur eine kleine Menge (1,2 g) *S.* — [6]) Ber. 1886, 1378. — [7]) Die bisher als *β*-Säure bezeichnete Bromzimmtsäure schlagen die Autoren vor *Allo-α-bromzimmtsäure* zu nennen.

schlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser zersetzt. Mit Brom in Dampfform oder in Chloroform gelöst, verbindet sich die neue Säure leicht zu einer neuen *Tribromhydrozimmtsäure* [1]). Dieselbe bildet trikline Prismen mit Domen, schmilzt bei 148° unter Entwickelung von Bromwasserstoff (der wieder erstarrte Rückstand schmilzt unter 50°), löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Chloroform und Benzol, weniger in kaltem, spärlich in kaltem Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt sich beim Stehen mit Wasser nach kurzer Zeit in ein neutrales Oel, sogleich in Berührung mit heifsem Wasser. Von der zweiten neuen Bromzimmtsäure wird nur angegeben, dafs sie der Allo-α-Bromzimmtsäure sehr ähnlich sei.

Dieselben [2]) erhielten durch Lösen von *α-Bromzimmtsäureäther* in einer grofsen Menge abgekühlter concentrirter Schwefelsäure und Eingiefsen nach beendigter Bromwasserstoffentwickelung (nach einigen Stunden) in Eiswasser *Benzoylessigäther*, welcher durch Auflösen in verdünnter Kalilauge von unverändertem Aethergetrennt wurde. Bezüglich Ihrer Auffassung der Reaction sei auf die Abhandlung verwiesen.

E. Erlenmeyer [3]) bemerkt zu der Mittheilung von Michael und Browne (S. 1456), dafs Er die Addition von *Bromwasserstoff* an die *Phenylpropiolsäure* bereits im Jahre 1882 in Gemeinschaft mit H. Stockmeier [4]) ausgeführt habe. Es wurde zunächst eine neue *Monobromzimmtsäure* vom Schmelzpunkt 153,5° erhalten, die beim Behandeln mit Sodalösung Phenylacetylen, *β-Monobromstyrol*, $C_6H_5-CBr=CH_2$, und Phenylpropiolsäure lieferte. Mit concentrirter Schwefelsäure und darauf Wasser wurde Benzoylessigsäure und Bromacetophenon erhalten. Durch Bromwasserstoffsäure in der Wärme wurde die Säure unter Bildung von Acetophenon und wenig Phenyläthylaldehyd zersetzt; wird sie aber, in Eisessig gelöst, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, so entsteht eine *isomere*, bei 159 bis 160° schmelzende Säure, welche beim

[1]) Die Autoren schlagen vor, die bisherige β-Tribromhydrozimmtsäure Allo-α-tribromhydrozimmtsäure zu nennen. — [2]) Ber. 1886, 1392. — [3]) Ber. 1886, 1936. — [4]) Inaugur.-Dissert. Nürnberg 1883.

Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auch Acetophenon und Phenyläthylaldehyd, letzteren aber in relativ gröfserer Menge, liefert und mit welcher die bei 158,5° schmelzende Säure von Michael und Browne vielleicht identisch ist. Erlenmeyer betrachtet beide neue Säuren als *polymere* Bromzimmtsäuren von den Formeln $C_6H_5-CBr=CH-C(OH)<{O \atop O}>C(OH)-CH=CBr-C_6H_5$ (Schmelzpunkt 153,5°) und $C_6H_5-CBr=CH-C(OH)<{O \atop O}>C(OH)-CBr=CH-C_6H_5$. Er glaubt, dafs derartige Verkettungen von zwei (oder mehr) Molekülen derselben oder verschiedener Säuren öfters vorkommen und erklärt sich so z. B. die Traubensäure, Fumarsäure, Margarinsäure u. s. w., sowie die Existenz saurer Salze einbasischer Carbonsäuren [1]).

Nach A. Valentini [2]) verbindet sich *p-Methoxyzimmtsäure-Methyläther*, $C_6H_4(OCH_3)-CH=CH-COOCH_3$, vom Schmelzpunkt 89°, in Chloroformlösung mit Brom zu einem Dibromid, dem *p-Methoxydibromhydrozimmtsäure-Methyläther*, $C_6H_4(OCH_3)CHBr-CHBr-COOCH_3$. Derselbe bildet aus Chloroform farblose, bei 118° (uncorr.) schmelzende Krystalle.

E. Erlenmeyer und J. Rosenheck [3]) theilen mit, dafs, entgegen der Angabe von Dittmar [4]), *Zimmtsäure* durch Chlorjodlösung unter gewissen (nicht näher angegebenen) Bedingungen quantitativ in *Phenyljodhydracrylsäure* (*Phenyl-β-hydroxy-α-jodpropionsäure*) übergeführt werde. Diese wird aus Benzol in schönen, grofsen Krystallen erhalten, welche bei 137 bis 139° unter Zersetzung schmelzen. Gegen Alkalien verhält sie sich wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff wurde eine Verbindung $C_{18}H_{16}ClJO_4$ erhalten, welche als $C_6H_5-CH=CH-C(OH)<{O \atop O}>C(OH)-CHJ-CHCl-C_6H_5$ aufgefafst wird.

E. Erlenmeyer jun. [5]) giebt an, dafs die *Phenylglycidsäure* von Plöchl [6]) wohl charakterisirte Hydroxylamin- und

---

[1]) Vgl. JB. f. 1870, 652, Note [3]). — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 424. — [3]) Ber. 1886, 2464. — [4]) In der JB. f. 1885, 1679 besprochenen Abhandlung. — [5]) Ber. 1886, 2576. — [6]) JB. f. 1883, 1202.

Phenylhydrazinverbindungen liefere und die Laubenheimer-V. Meyer'sche Thiophenreaction gebe. Er glaubt daher, dafs sie nicht Phenylglycidsäure, sondern *Phenylpyrotraubensäure* sei, während die Formel der wahren Phenylglycidsäure, C_6H_5 —$\overset{O}{CH—CH}$—CO_2H, der Glaser'schen „Phenyloxyacrylsäure" zukomme.

Auch A. Lipp[1]) ist der Meinung, dafs nicht Plöchl's Säure, sondern die *Phenyloxyacrylsäure* Glaser's[2]) als die wahre *Phenylglycidsäure* anzusehen sei und zwar deshalb, weil die p-Nitrophenyloxyacrylsäure, welche aus p-Nitrophenylchlormilchsäure in derselben Weise erhalten wird, wie die nicht nitrirte Verbindung aus der Phenylchlormilchsäure, unzweifelhaft die Constitution einer Glycidsäure besitze. Die *p-Mononitrophenyloxyacrylsäure*[3]) wird in besonders schönem Zustande erhalten, wenn p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure mit der der Gleichung $C_9H_8ClNO_5 + 2KOH = C_9H_6KNO_5 + KCl + 2H_2O$ entsprechenden Menge alkoholischen Kali's gemischt, die Mischung etwa eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und dann in 6 bis 8 Vol. Wasser gegossen wird; aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung scheidet sich die p-Nitrophenyloxyacrylsäure in farblosen, atlasglänzenden Blättchen ab. Sie ist beständig und wird auch durch längeres Kochen mit Wasser nicht merklich zersetzt. Sie löst sich selbst in kochendem Wasser schwer und krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in farblosen Blättchen. In kaltem Alkohol ist sie gleichfalls schwer, in heifsem leicht löslich. Sie schmilzt bei 186 bis 188° unter vollständiger Zersetzung. Wird die Säure mit einem Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser gekocht, so löst sie sich allmählich unter Abscheidung einer rothen, harzigen Substanz, welche selbst ein Zersetzungsproduct des durch seinen Geruch bemerkbaren *p-Mononitrophenyläthylaldehyds* ist; die wässerige Lösung enthält das Hauptproduct der Reaction, *p-Mononitrophenylglycerinsäure*. Diese ist in heifsem Wasser leicht

---

[1]) Ber. 1886, 2643. — [2]) JB. f. 1867, 423. — [3]) Erlenmeyer, JB. f. 1881, 807.

löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, verwachsenen, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°. In Alkohol ist sie leicht, in Aether schwer löslich. Sie wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° nicht verändert. Durch rauchende Salzsäure wird p-Nitrophenyloxyacrylsäure, wie schon Erlenmeyer angab, unter spontaner Erwärmung in *p-Mononitrophenyl-β-chlormilchsäure* verwandelt. Diese bildet, wie die α-Säure, kleine farblose Kryställchen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°, die sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen; sie wird jedoch, zum Unterschiede von der α-Säure, durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt und zerfällt, zwei Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, vollständig in Salzsäure, Kohlensäure und ein rothes Harz. Ebenso bei gleicher Behandlung mit *Salzsäure* (1,10 spec. Gewicht [1]). Wird eine Lösung von p-nitrophenyl-β-chlormilchsaurem Baryt zum Kochen erhitzt (das Salz der α-Säure bleibt hierbei unverändert), so zerfällt sie unter Kohlensäureentwickelung in Chlorbaryum und *p-Mononitrophenyläthylaldehyd*, $C_6H_4(NO_2)CHCl-CH(OH)-COOba = C_6H_4(NO_2)CH_2-CHO + CO_2 + baCl$, analog dem Zerfall der Phenyl-β-chlormilchsäure mit Natriumcarbonat in Kohlensäure, Chlornatrium und Phenyläthylaldehyd [2]). Der p-Nitrophenyläthylaldehyd scheidet sich beim Erkalten in weifsen, büschelförmig verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86° aus, löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Er ist äufserst veränderlich und wird durch längeres Kochen mit Wasser, schneller beim Erwärmen mit Sodalösung unter Bildung eines rothgelben Harzes zersetzt. Beim Erwärmen der p-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure mit Sodalösung wird daher nur letzteres Harz

---

[1]) p-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure wird hierdurch (schneller bei 180°) unter Wasserabspaltung in *p-Mononitro-α-chlorzimmtsäure*, $C_6H_4(NO_2)-CH=CCl-CO_2H$, übergeführt, zolllange, stark glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 224°, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem etwas, in heifsem Alkohol ziemlich leicht lösen; aus letzterem scheidet sich die Säure gröfstentheils in warzenförmig verwachsenen Prismen aus. — [2]) Baeyer, JB. f. 1880, 585.

erhalten, während die α-Säure hierbei glatt in p-Nitrophenyloxyacrylsäure übergeht; letztere Säure entsteht aber auch aus der β-Säure durch Behandlung mit alkoholischem Kali und sie ist eben wegen dieser Bildung aus beiden Isomeren als *p-Mononitrophenylglycidsäure*, $C_6H_4(NO_2)\overset{\frown O \frown}{CH-CH}-COOH$, aufzufassen. — *o-Mononitrophenyloxyacrylsäure* [1]), welche man aus o-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder auch Kochen mit Sodalösung erhält [2]), verhält sich zu Chlorwasserstoff der p-Säure ganz analog; die Vereinigung damit findet noch energischer statt. Die dadurch entstehende *o-Mononitrophenyl-β-chlormilchsäure* krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in büschelförmig verwachsenen Nadeln, die bei 125 bis 126° unter theilweiser Zersetzung schmelzen (die α-Säure in Tafeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°). Sie wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt unter Entwickelung eines an Phenyläthylaldehyd erinnernden Geruches (o-Nitrophenyläthylaldehyd?). Mit alkoholischem Kali liefert sie dieselbe o-Nitrophenyloxyacrylsäure, aus der sie dargestellt wurde. Letztere Säure ist demnach ebenfalls als eine Glycidsäure, *o-Mononitrophenylglycidsäure*, aufzufassen. Wie zu Chlorwasserstoff verhält sie sich jedenfalls auch zu Bromwasserstoff und die von Morgan [2]) auf diesem Wege erhaltene Säure ist demnach als *o-Nitrophenyl-β-brommilchsäure*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH(OH)-CO_2H$, aufzufassen, wodurch sich die Abweichung vom Schmelzpunkte der α-Säure erklärt.

J. Plöchl [3]) erkennt die isomeren Nitrophenyloxyacrylsäuren nach Lipp's vorstehender Untersuchung als *p*- und *o-Mononitrophenylglycidsäuren* an, findet aber gerade in ihrer Constitution eine Stütze für die Auffassung Seiner [4]) *Phenylglycidsäure* als solcher. Denn, sowie diese durch Erhitzen von Benzoylimido-

---

[1]) Baeyer, JB. f. 1880, 585. — [2]) Morgan's (JB. f. 1884, 1242) bei 94° schmelzende Säure, $C_9H_9NO_6$, ist nach Lipp nichts Anderes als krystallwasserhaltige o-Nitrophenyloxyacrylsäure, $C_9H_7NO_5 + H_2O$. — [3]) Ber. 1886, 3167. — [4]) JB. f. 1883, 1202.

zimmtsäureanhydrid mit Salzsäure entsteht, so geht das analoge, durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Hippursäure und Acetanhydrid erhaltene Anhydrid beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° zunächst in die entsprechende farblose *p-Mononitrobenzoylimidozimmtsäure*, sodann bei weiterem Erhitzen auf 120 bis 130° in p-Nitrophenylglycidsäure oder vielmehr in deren Zersetzungsproducte durch Salzsäure über. Ebenso gelang es, durch Zersetzung der p-Nitrobenzoylimidozimmtsäure mit Schwefelsäure Lipp's *p-Mononitrophenylglycerinsäure* in sehr geringer Menge zu erhalten. Gegen die Auffassung Seiner Phenylglycidsäure als *Phenylpyrotraubensäure* durch Erlenmeyer jun. (S. 1458) führt Er an: 1) dafs sie sich bei längerem Liegen an feuchter Luft unter Bildung von Benzaldehyd zersetze, 2) dafs sie mit Salzsäure bei höherer Temperatur ein polymeres Phenyläthylenoxyd vom Schmelzpunkt 171° liefere (Phenylpyrotraubensäure sollte hierbei polymeren Phenyläthylaldehyd geben), 3) dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylglycidsäure ein Körper C_9H_7NO, das *Anhydrid der Imidozimmtsäure*, C_6H_5 -CH-CH-CO (N verbunden mit CH und CO), entstehe und dafs somit auch die Reaction von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin (welche Er zum Theil schon vor Jahren beobachtet habe) erklärlich sei. Dagegen glaubt Plöchl nunmehr als die wahre *Phenylpyrotraubensäure* einen Körper ansprechen zu dürfen, der durch Behandlung von Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, aus heifsem Wasser, worin er leicht löslich ist, in schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 160 bis 161° krystallisirt und mit Eisenchlorid keine grüne Färbung giebt.

W. H. Perkin (jun.) und A. Calman [1]) machten eine weitere (vierte [2]) Mittheilung über die *Benzoylessigsäure* und ihre Derivate. *Benzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5CO-CH_2-COOCH_3$, wird aus *Phenylpropiolsäure-Methyläther* (einem farblosen Oele) ebenso bereitet wie die entsprechende Aethylverbindung. Er bildet ein fast farbloses Oel und wird durch Destillation nicht so leicht

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 154. — [2]) JB. f. 1885, 1512 u. 1515.

zersetzt wie der Aethyläther. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie jener. Eine ätherische Lösung von Natriumäthylat giebt einen weifsen Niederschlag von *Natriumbenzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5-CO-CHNa-COOCH_3$, welcher sich in Wasser und Alkohol leicht löst und viel beständiger ist als die analoge Aethylverbindung. Durch Umsetzung mit Benzylchlorid wurde daraus der *Benzylbenzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_5-CO-CH(C_7H_7)-COOCH_3$, ein Oel vom Siedepunkte 250 bis 255°, bei 55 mm Druck erhalten. *Methylbenzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH(CH_3)COOC_2H_5$, wurde durch Einwirkung einer Lösung von (11 g) Natrium in (120 g) absolutem Alkohol auf ein Gemisch von (90 g) Benzoylessigäther und (80 g) Jodmethyl bereitet. Er siedet unter 300 mm Druck bei 235°, unter 225 mm Druck bei 226 bis 227°. Durch längeres Stehen einer Mischung desselben mit concentrirter Schwefelsäure wurde die freie *Methylbenzoylessigsäure* dargestellt, jedoch nicht rein erhalten. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und *Aethylphenylketon*. Der Methylbenzoylessigäther wird (in Phosphoroxychlorid gelöst) durch allmählich unter guter Kühlung eingetragenes Phosphorpentachlorid in *α-Methyl-β-chlorzimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CCl=C(CH_3)-COOC_2H_5$, und die entsprechende freie Säure übergeführt, welche durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge getrennt werden. Ersterer bildet ein Oel vom Siedepunkt 230 bis 233° bei 300 mm Druck; die *α-Methyl-β-chlorzimmtsäure* krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen Nadeln. Sie schmilzt bei 116° und destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Benzol, weniger in Petroleumäther. Durch Erhitzen ihres *Silbersalzes* wird ein farbloses Oel (Methylchlorstyrol?) erhalten. Durch Natriumamalgam wird der α-Methylbenzoylessigäther in *α-Methyl-β-phenyl-β-oxypropionsäure*, $C_6H_5-CH(OH)-CH(CH_3)-COOH$, übergeführt. Dieselbe schmilzt bei 124 bis 125°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und heifsem Wasser, wenig in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in Warzen, aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol in flachen Nadeln.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen mit röthlichbrauner Farbe. Das *Ammoniumsalz* bildet federartige Nadeln und giebt mit Silbernitrat einen schweren, krystallinischen Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_{10}H_{11}O_3Ag$. *Propylbenzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH(C_3H_7)COOC_2H_5$, aus Benzoylessigäther, Natriumäthylat und Propyljodid erhalten, ist ein Oel vom Siedepunkt 250 bis 252° bei 300 mm Druck, welches durch Kochen mit schwacher, alkoholischer Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und *Butylphenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2-C_3H_7$, ein Oel vom Siedepunkte 236 bis 238° bei 720 mm Druck, gespalten wird. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf den genannten Aether wird *α-Propyl-β-chlorzimmtsäure-Aethyläther*, $C_6H_5-CCl=C(C_3H_7)COOC_2H_5$, ein Oel vom Siedepunkt 247 bis 249° (bei 300 mm), neben freier *α-Propyl-β-chlorzimmtsäure* erhalten. Diese schmilzt bei 121° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in langen, farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure, Benzol, schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem krystallisirt sie in triklinen Prismen, deren Form Haushofer[1]) näher untersuchte. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}ClO_2Ag$, ist ein amorpher, weifser Niederschlag. — Der in analoger Weise dargestellte *Isopropylbenzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, siedet unter 225 mm Druck bei 236 bis 237° und giebt, mit alkoholischem Kali gekocht, das bereits von Popoff[2]) beschriebene *Isobutylphenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)_2$, vom Siedepunkt 227 bis 228° (bei 720 mm). *Isobutylbenzoylessigäther*, $C_6H_5-CO-CH[CH_2-CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$, siedet bei 246 bis 247° (225 mm Druck) und giebt zersetzt das *Isoamylphenylketon*, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$, vom Siedepunkt 240 bis 241° (bei 720 mm). — Läfst man eine Lösung von Dibenzoylbernsteinsäureäther in concentrirter Schwefelsäure 12 Stunden stehen und giefst sie dann in Eis, so scheidet sich *Diphenylfurfurandicarbonsäureäther* als ein Oel aus, welches nach dem Aufnehmen in heifsem Alkohol in schönen, canariengelben Prismen krystallisirt[3]). Durch viertelstündiges

---

[1]) JB. f. 1885, 1538. — [2]) JB. f. 1872, 466. — [3]) Haushofer, JB. f. 1885, 1556.

Kochen desselben mit alkoholischer Kalilösung wird die früher [1]) beschriebene *Diphenylfurfurandicarbonsäure* in reichlicherer Menge erhalten. Diese unterscheidet sich von der Dimethylfurfurandicarbonsäure (Carbopyrotritarsäure) wesentlich dadurch, dafs sie beim Erhitzen nicht Kohlensäure verliert, sondern in das *Anhydrid*, $C_{18}H_{10}O_4$, übergeht. Perkin hält es daher für möglich, dafs beide Säuren eine verschiedene Constitution besitzen und dafs, auch nachdem Fittig [2]) es zweifelhaft gemacht hat, ob Carbopyrotritarsäure ein Furfuranderivat ist, Seine (Perkin's) Säure doch als solches anzusehen sei.

W. H. Perkin (jun. [3]) machte eine weitere Mittheilung über *Benzoylessigsäure*, deren Inhalt bereits in den Jahresbericht übergegangen ist [4]).

W. H. Perkin (jun.) und G. Bellenot [5]) haben Ihre [6]) Untersuchung der *p-Mononitrobenzoylessigsäure* ausführlich mitgetheilt. Im Folgenden sind nur die bisher nicht beschriebenen Verbindungen berücksichtigt. *p-Mononitrobenzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_4(NO_2)CO{-}CH_2{-}COOCH_3$, wird durch Sättigen einer gut abgekühlten Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in den schon beschriebenen [7]) Krystallen vom Schmelzpunkt 106 bis 107°. Seine alkoholische Lösung giebt mit der berechneten Menge Natriummethylat oder -äthylat einen dicken Niederschlag gelber Krystalle der sehr beständigen *Natriumverbindung*, $C_6H_4(NO_2){-}CO{-}CHNa{-}COOCH_3$. Durch Erwärmen derselben mit Benzylchlorid und etwas Alkohol auf 150° wird *Benzyl-p-nitrobenzoylessigsäure-Methyläther*, $C_6H_4(NO_2)CO{-}CH(C_7H_7)COOCH_3$, erhalten, welcher sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 57° ausscheidet. Der *p-Mononitrobenzoylessigsäure-Aethyläther* krystallisirt aus einer Mischung von 1 Thl. Benzol und 2 Thln. Petroleumäther in der bereits beschriebenen [6]) Form. Sein Schmelzpunkt wird zu 74 bis 76° angegeben (früher 49

---

[1]) JB. f. 1885, 1516. — [2]) Daselbst, S. 1353. — [3]) Am. Chem. J. 7, 357; 8, 101. — [4]) JB. f. 1885, 1515 ff. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 440. — [6]) JB. f. 1884, 1263; f. 1885, 1519. — [7]) JB. f. 1885, 1521.

49 bis 50°). Seine sehr beständige *Natriumverbindung* krystallisirt aus siedendem Alkohol in orangegelben Nadeln von dunklerer Farbe als die Methylverbindung; die wässerige Lösung giebt mit den Salzen der Schwermetalle gefärbte Niederschläge, auch mit Eisenchlorid, während die alkoholische Lösung durch letzteres nur braunroth gefärbt wird. Durch Umsetzung der Natriumverbindung mit Jodallyl wurde *Allyl-p-nitrobenzoylessigäther*, $C_6H_4(NO_2)-CO-CH(C_3H_5)COOC_2H_5$, erhalten, welcher, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 45 bis 46° schmilzt. Die entsprechende Säure konnte nicht isolirt werden, an ihrer Stelle entstand beim Erhitzen des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° Kohlensäure und ein Keton.

Wird nach F. Tiemann[1]) ein inniges Gemenge gleicher Theile *Cumarin* und *Phosphorpentasulfid* im Paraffinbade auf 120° erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden, diese nach dem Erkalten und Pulverisiren mit Benzol ausgezogen, das Benzol abdestillirt und der schmierige Rückstand mit verdünntem Alkokol ausgekocht, so krystallisirt daraus beim Erkalten *Thiocumarin*, $C_6H_4=[-CH=CH-CS-O-]$, in langen, goldgelben Nadeln, welche, durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 101° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es besitzt keinen charakteristischen Geruch. Das Thiocumarin bildet sich auch beim Zusammenschmelzen von *o-Cumarsäure* und Phosphorsulfid. Das Schwefelatom ist sehr beweglich, woraus die angenommene Formel folgt. Kocht man eine verdünnt-alkoholische Lösung des Thiocumarins kurze Zeit mit Kalilauge, so fällt Salzsäure aus der Lösung reines Cumarin. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche auf Cumarin nicht einwirken, reagiren leicht auf Thiocumarin. Das durch ersteres entstehende *Cumaroxim*, $C_6H_4=[-CH=CH-C=(NOH)-O-]$, krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Es ist kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch

---

[1]) Ber. 1886, 1661.

Eisenchlorid braunroth. Das Cumaroxim löst sich auch leicht in Säuren und Alkalien; durch letztere wird es selbst bei anhaltendem Kochen nicht verändert, durch längeres Erhitzen mit Salzsäure aber in Cumarin und Hydroxylamin gespalten. Durch Kochen von Cumaroxim mit Natriumäthylat, Jodäthyl und Alkohol am Rückflufskühler wird *Cumaroximäthyläther*, $C_6H_4=[-CH=CH-C(NOC_2H_5)-O-]$, erhalten, welcher aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 50° krystallisirt und nicht unzersetzt destillirt; er wird weder von wässeriger noch alkoholischer Kalilauge angegriffen. *Dihydrocumaroxim*, $C_6H_4=[-CH_2-CH_2-C(NOH)-O-]$, entsteht bei mehrtägiger Behandlung von Cumaroxim mit Natriumamalgam und Wasser und wird der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Melilotsäureanhydrid gespalten. Wird *Thiocumarin* in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. *Phenylhydrazin* bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwickelung (etwa vier Tage) erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten die *Verbindung* $C_6H_4=[-CH=CH-C(N_2HC_6H_5)-O-]$, welche umkrystallisirt lange, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143 bis 144° bildet. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol, sowie mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Viel langsamer als mit Phenylhydrazin reagirt Thiocumarin mit Anilin, die Schwefelwasserstoffentwickelung dauert 10 Tage. Die dabei entstehende Verbindung ($C_6H_4=[-CH=CH-C(NC_6H_5)-O-]$?) ist sehr unbeständig, sie zerfällt unter Aufnahme von Wasser äufserst leicht in Cumarin und Anilin. Durch ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Thiocumarin nicht angegriffen. — Bei der Einwirkung von *Phosphorsulfid* auf *Cumaron* (zwecks Darstellung von Thionaphten) wurde kein bestimmtes Resultat erhalten [1]).

W. Will und P. Beck [2]) machten eine weitere [3]) Mittheilung zur Kenntnifs des *Umbelliferons*. Zur Darstellung der *α-Dimethyl-*

---

[1]) Vgl. V. Meyer, diesen JB. S. 1193. — [2]) Ber. 1886, 1777; s. a. P. Beck, Inaugur. Dissert. Erlangen 1884. — [3]) JB. f. 1883, 931.

umbellsäure vom Schmelzpunkt 138° wurde ein neues Verfahren unter möglichster Vermeidung der Wärme ausgearbeitet, welches sich auszüglich nicht wiedergeben läfst. Man reinigt sie durch Ueberführung in das Baryum- oder Calciumsalz. Das *Baryumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba.2H_2O$, wird aus der syrupdicken Lösung durch absoluten Alkohol in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden, das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ca.2H_2O$, bildet eine weifse Krystallmasse. *Aethylumbelliferon*, $C_6H_3(OC_2H_5)=[-CH=CH-CO-O-]$, wird durch Kochen gleicher Moleküle Umbelliferon, Jodäthyl und Kalihydrat in alkoholischer Lösung gewonnen und krystallisirt in schönen, meist schwach röthlich gefärbten Blättchen, die bei 88° unter Entwickelung des Cumaringeruches schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, kaum in Wasser. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Wasser unverändert abgeschieden; in Alkalien und deren Carbonaten ist es in der Kälte fast unlöslich, beim Kochen ohne Veränderung löslich. *α-Diäthylumbellsäure*, $\alpha-C_6H_3[(CH=CH-COOH)_{[1]}, OC_2H_{5[2]}, OC_2H_{5[4]}]$, kann, da sie nicht so leicht in die β-Säure übergeht, wie die methylirte Säure, durch Erhitzen gleicher Moleküle Aethylumbelliferon, Jodäthyl und Natrium (in Alkohol gelöst) in geschlossenem Rohre bei 100° dargestellt werden. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 106,5°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Zur Gewinnung von *β-Diäthylumbellsäure* wurden 10 g Aethylumbelliferon mit 9 g Jodäthyl und 2,5 g Natrium (in Alkohol gelöst) sechs Stunden lang auf 150° erhitzt, nach Wasserzusatz der Alkohol verjagt, filtrirt, mit Salzsäure gefällt, die so erhaltene braune Masse mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weifsen Krystallen vom Schmelzpunkt 200°, schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser, leicht in Aether, in Alkohol schwerer als die α-Säure. Sie entsteht auch aus letzterer (unter theilweiser

Zersetzung) durch längeres Erhitzen zum Kochen. — Gegen Brom verhalten sich die alkylirten Umbelliferone dem Cumarin analog. Wird eine Lösung von 5 g Methylumbelliferon in 1 Liter Schwefelkohlenstoff mit 5 g Brom (in Schwefelkohlenstoff gelöst) versetzt und dann abdestillirt, so entweicht reichlich Bromwasserstoff. Aus dem Rückstande läfst sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) *Monobrommethylumbelliferon*, $C_6H_3(OCH_3)$=[–CH=CBr–CO–O–], in langen, weifsen Nadeln erhalten, die gereinigt bei 154 bis 154,5° schmelzen. Es ist in Wasser nicht löslich, sehr schwer in kaltem, ziemlich in heifsem Alkohol und in Aether. Die verdünnte, alkoholische Lösung fluorescirt grün. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (bei zu grofser Concentration ist die Reaction explosionsartig!) wird es in *p-Methoxycumarilsäure*, $C_6H_3(OCH_3)$ =[–CH=C(COOH)–O–], verwandelt, welche, durch das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_7O_4)_2Ba.4H_2O$, gereinigt, aus verdünntem Alkohol in langen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 195,5 bis 196,5° krystallisirt, sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, leichter in heifsem Wasser löst. Durch Behandlung ihrer alkalischen Lösung mit Natriumamalgam geht sie in *p-Methoxyhydrocumarilsäure*, $C_6H_3(OCH_3)$=[–CH_2–CH(COOH)–O–], über. Diese wird der angesäuerten Lösung durch Aether entzogen und aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet harte Säulen vom Schmelzpunkt 114°, ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. *p-Methoxycumaron*, $C_6H_3(OCH_3)$ =[–CH=CH–O–], wurde aus p-methoxycumarilsaurem Silber durch Erhitzen im Kohlensäurestrome und Destilliren des stark alkalisch gemachten Destillates im Dampfstrome gewonnen. Ueber Chlorcalcium getrocknet und destillirt (bei 178 bis 180°), bildet es ein farbloses Oel von angenehmem Blumengeruche, schwerer als Wasser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Monobromäthylumbelliferon*, wie die entsprechende Methylverbindung erhalten, bildet silberglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 115,5°; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt intensiv violett. *p-Aethoxycumarilsäure* bildet lange,

verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 162 bis 163°, *p-Aethoxyhydrocumarilsäure* harte, weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 119°. Beide sind den methylirten Säuren ähnlich. Durch Zusatz von überschüssigem Brom zu Lösungen des Methyl- und Aethylumbelliferons in Eisessig werden *Dibromverbindungen* erhalten, welche sich theils freiwillig abscheiden, theils durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden werden. Das *Dibrommethylumbelliferon*, $C_{10}H_6Br_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 249 bis 251°. Das diesem sehr ähnliche *Dibromäthylumbelliferon*, $C_{11}H_8Br_2O_3$, schmilzt bei 216°.

S. Gabriel[1]) untersuchte die Frage, wie viel Wasserstoffatome des *Homo-o-phtalimids*, $C_6H_4=[-CH_{2[1]}-CO-NH-CO_{[2]}-]$, sich durch Metall ersetzen lassen, in der Weise, dafs Er das entstandene Salz durch Jodmethyl sogleich in den betreffenden Methyläther überführte. Durch einstündiges Digeriren bei 100° von 1 g Homophtalimid mit 1 g Kalihydrat, 4 g Jodmethyl und 14 ccm Methylalkohol wurde ein *Dimethylhomo-o-phtalimid*, $C_{11}H_{11}NO_2=C_6H_4-[-C(CH_3)_2-CO-NH-CO-]$, erhalten, welches bei 119 bis 120° schmilzt, aus siedendem Wasser in flachen Nadeln krystallisirt, in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und unzersetzt destillirbar ist. Es löst sich in fixen Alkalien mit Leichtigkeit und nimmt bei nochmaligem Erhitzen mit Jodmethyl, Methylalkohol und Kali noch eine Methylgruppe auf, so dafs ein *Trimethylhomo-o-phtalimid*, $C_{12}H_{13}NO_2=C_6H_4=[-C(CH_3)_2-CO-NCH_3-CO-]$, resultirt. Dasselbe schmilzt bei 102 bis 103°, sublimirt langsam auf dem Wasserbade, scheidet sich aus wenig heifsem Alkohol in kurzen, derben Krystallen, aus Wasser in langen, gezahnten Nadeln ab und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Alkalien aber nicht löslich. Dieselbe Trimethylverbindung entsteht auch durch weiteres Methyliren von *Homo-o-phtalmethylimid*, $C_6H_4=[-CH_2-CO-NCH_3-CO-]$. Dieses wird durch Erhitzen von homo-o-phtalsaurem Methylamin bis zum Aufhören der Blasenbildung und darauf folgendes Destil-

[1]) Ber. 1886, 2363.

liren (bei 314 bis 318°) erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 123° und löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien. Das *Trimethylhomo-o-phtalimid* wird durch Erhitzen mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (fünf Stunden auf 230 bis 240°) in Trimethylamin und einen Körper, $C_{11}H_{10}O_3$, gespalten, der sich aus wenig siedendem Alkohol in farblosen, flachen Krystallen ausscheidet, bei 82,5 bis 83° schmilzt und sich wie das Anhydrid einer zweibasischen *Säure*, $C_{11}H_{12}O_4$, $C_6H_4=[-C(CH_3)_2-CO-O-CO-]$, verhält; er löst sich langsam in Alkalien und Ammoniak, letztere (neutrale) Lösung giebt mit Silbernitrat ein schleimiges, beim Kochen pulverig werdendes *Silbersalz*, $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$. Dasselbe Anhydrid entsteht auch neben Ammoniak beim Erhitzen von Dimethylhomophtalimid mit Salzsäure, $C_6H_4=[-C(CH_3)_2-CO-NH-CO-] + H_2O = C_6H_4=[-C(CH_3)_2-CO-O-CO-] + NH_3$. Aus diesen Thatsachen ergeben sich, wenigstens mit Wahrscheinlichkeit, die im Obigen benutzten Formeln.

R. Meyer [1]) hat die von Ihm in Gemeinschaft mit E. Müller [2]) ausgeführte Synthese der isomeren *Cuminsäuren* eingehend beschrieben.

M. Fileti [3]) erhielt *Cuminsäureamid* (14 g) neben einer gröfseren Menge (30 g) *Cumonitril* beim Erhitzen von *Cuminsäure* (164 g) mit *Kaliumsulfocyanat* (50 g) am Rückflufskühler auf 240° (5 Stunden) und zuletzt auf 300° (1 Stunde). Das Cumonitril siedete unter 733,8 mm Druck bei 243 bis 244° (Faden ganz im Dampf). Das Cuminamid ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und in Aether wenig löslich, reichlich in Alkohol und siedendem Benzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen vom Schmelpunkt 153,5°, die optisch zweiaxig sind. Durch Kochen mit Salzsäure oder mäfsig concentrirter Kalilauge wird es nicht verändert, ebenso wenig beim Sättigen seiner Lösung in Alkohol oder Aether

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 91. — [2]) JB. f. 1882, 956. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 281.

mit Chlorwasserstoff und Eindampfen. Die kochende wässerige Lösung giebt nicht mit Silberoxyd und Kupferoxyd, aber mit gelbem *Quecksilberoxyd* ein Salz, $\{[C_6H_4(C_3H_7)CONH]_2Hg\}_2 . 3 H_2O$, welches aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich; die alkoholisch wässerige Lösung wird durch Kochen mit gefälltem Kupfer nicht verändert.

P. Alexejeff[1]) theilte mit, daſs wie Nitrocuminsäure[2]) auch das derselben entsprechende *Mononitrocuminol*, sowie der *Mononitrocuminsäure-Aethyläther* durch das Licht geröthet wird; aus letzterem entsteht ein rother, amorpher Körper, der scheinbar mit demjenigen identisch ist, welcher aus einer alkoholischen Lösung der Verbindung von Paterno und Fileti durch Salzsäuregas erhalten wird. Er glaubt, daſs die Rothfärbung der *Mononitrocuminsäure* auf einer Oxydation ihres tertiären Wasserstoffatoms beruhe und findet diese Annahme dadurch bestätigt, daſs *Mononitrooxycuminsäure* sich am Lichte nicht verändert.

Nach J. B. Negri[3]) krystallisirt *Mononitrocuminsäure* im monoklinen System. $a:b:c = 1{,}5504:1:1{,}2551$; $\beta = 80^\circ\ 5'\ 41''$. Beobachtete Formen: (001), (010), (011), (110), (111), ($\bar{1}$11), ($\bar{1}$01), ($\bar{2}$01). Entwickelung der Krystalle nach der Axe *a* mit vorherrschendem (011). Zwillinge nach (100), Zwillingsebene unsicher. Ebene der optischen Axen (010). Spitze Bisectrix negativ: $\varrho > v$. $2E = 64^\circ 25'$, $\beta = 1{,}6812$, $2V = 36^\circ 58'$ (für Na). Pleochroismus schwach.

M. Tortelli[4]) hat die von Skraup und Brunner[5]) durch Oxydation des m-Toluchinolins erhaltene neue *m-Chinolinbenzcarbonsäure* (die siebente und letzte der theoretisch möglichen Chinolincarbonsäuren) auf einem anderen Wege ebenfalls und unabhängig erhalten, nämlich durch Anwendung der Skraup'schen Synthese auf *α-Amidophtalsäure*. Diese wurde in Form ihres *Zinnchlorürdoppelsalzes*, $C_8H_5(NH_2)O_4 . HCl . SnCl_2 . 2 H_2O$,

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 178 (Corresp.). — [2]) JB. f. 1885, 1529. — [3]) Zeitschr. kryst. 11, 409. — [4]) Gazz. chim. ital. 16, 366. — [5]) Dieser JB. S. 897.

angewendet, welches durch Behandlung der *α*-Nitrophtalsäure vom Schmelzpunkte 217 bis 218° mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, weil sie bei Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff in m-Amidobenzoësäure und Kohlensäure zerfällt[1]) und zwar wurden 40 Thle. des Doppelsalzes mit 11,5 g *α*-Nitrophtalsäure, 28,8 g Glycerin und 43,2 g Schwefelsäure 5½ Stunden lang im Sandbade zum Sieden erhitzt. Hierbei entstand neben kleinen Mengen der erwarteten Dicarbonsäure und der aus m-Amidobenzoësäure nach Skraup's Methode sich bildenden (ana-) Chinolinbenzcarbonsäure als Hauptproduct die neue *m-Chinolinbenzcarbonsäure*, $C_{10}H_7NO_2$, welche nach Abscheidung der Schwefelsäure und des Zinns in Form des unlöslichen Kupfersalzes gefällt und durch Schwefelwasserstoff frei gemacht wurde. Von der beigemischten isomeren Säure läfst sie sich durch ihre gröfsere Löslichkeit in Alkohol, von Dicarbonsäure durch wiederholte Sublimation befreien. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 248,5 bis 250°, ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Benzol und kaltem Wasser, auch in warmem wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in mikroskopischen Nädelchen. In Wasser suspendirt giebt sie weder mit Eisenchlorid noch mit Eisenvitriol eine Färbung. Die Lösung des neutralen Ammoniaksalzes giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen, mit Eisenvitriol einen orangegelben, mit Kupferacetat einen grünlichblauen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag, der allmählich krystallinisch und hellgrün wird. Mit Silbernitrat entsteht ein flockiger, weifser, lichtbeständiger Niederschlag des *Silbersalzes*, $C_{10}H_6NO_2Ag$, mit Kobaltnitrat nach einiger Zeit ein rosafarbener, mit Nickelnitrat ein apfelgrüner, flockiger Niederschlag, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung. Chromsaures Kali bewirkt erst nach 20 Stunden Ausscheidung dunkelgelber, kleiner Prismen. Die m-Chinolinbenzcarbonsäure löst sich leicht in Salzsäure, die Lösung giebt mit Platinchlorid lange, verfilzte, dunkelorange-

---

[1]) Nicht aber schon bei der Reduction der Nitrosäuren, wie Faust meinte, aber bereits Miller widerlegte.

farbene Nadeln des *Platindoppelsalzes*, $(C_{10}H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Die Bildung der kleinen Menge ana-Chinolinbenzcarbonsäure erklärt Tortelli durch eine vorangehende Verwandlung eines Theiles der α-Amidophtalsäure in m-Amidobenzoësäure.

Zd. H. Skraup und Ph. Brunner[1]) weisen darauf hin, dafs in der Tortelli'schen Synthese der *m-Chinolinbenzcarbonsäure* ein neuer Beweis für die von Ihnen[2]) aufgestellte Constitutionsformel dieser Säure enthalten sei. Sie theilen ferner mit, dafs sehr kleine Mengen derselben Säure auch bei der Glycerinsynthese der Anachinolinbenzcarbonsäure aus m-Amidobenzoësäure entstehen.

E. Lippmann und F. Fleifsner[3]) berichteten über die *Synthese* von *Oxychinolincarbonsäuren*. Zur Verwirklichung der Gleichung $C_9H_7NO + CCl_4 + 6KOH = C_9H_5N(OK, COOK) + 4KCl + 4H_2O$, werden 50 g *o-Oxychinolin* (Schmelzpunkt 74 bis 75°) nach Zusatz von wenig Wasser mit 130 g durch Alkohol gereinigtem Aetzkali zu einem Brei angerührt, dann mit Alkohol bis zur vollkommenen Lösung und mit 60 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt, sowie 12 Stunden hindurch am Rückflufskühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich grün, es scheidet sich Chlorkalium ab. Der Kolbeninhalt wird in Wasser gelöst, Alkohol und Chlorkohlenstoff abdestillirt, dann mit Essigsäure neutralisirt. Die hierdurch als rothbrauner Niederschlag gefällte *Oxychinolincarbonsäure* (20 bis 25 Proc. des Oxychinolins) stellt nach der etwas umständlichen Reinigung ein eigelbes Krystallpulver vor, welches alle Eigenschaften der α-Oxycinchoninsäure von Weidel und Cobenzl[4]) besitzt, jedoch bei 280° schmilzt (statt bei 254 bis 256°). Sie ist daher mit jener Säure *isomer*. Sie ist in siedendem Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, auch in siedendem Eisessig nur wenig. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, durch Eisenvitriol nicht gefärbt. Sie verbindet sich mit Säuren wie mit Basen. Das *salzsaure Salz* ist in Wasser leicht löslich und wird durch Salzsäure in glänzenden Nadeln gefällt. Das *Chloroplatinat*, dünne, hellgelbe Nadeln, ist zersetzlich. Das *Silbersalz*,

---

[1]) Monatsh. Chem. 7, 519. — [2]) Dieser JB. S. 896 f. — [3]) Ber. 1886, 2467. — [4]) JB. f. 1881, 972.

$C_{10}H_6NO_3Ag$, fällt aus der wässerigen Lösung der Säure durch Silbernitrat in licht citrongelben Flocken, die sich bald in mikroskopische Nadeln verwandeln. Das *neutrale Baryumsalz* löst sich in Wasser leicht mit lichtgelber Farbe; aus der Lösung wird durch Aetzbaryt das *basische Baryumsalz*, $C_{10}H_5NO_3Ba$, in weifsen, verfilzten Nädelchen gefällt. Bei vorsichtiger Destillation zerfällt die Säure in Kohlensäure und o-Oxychinolin. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die siedende, sehr verdünnte alkalische Lösung wird sie zu einer *Pyridindicarbonsäure* oxydirt (nicht zu Tricarbonsäure, wie die α-Oxycinchoninsäure). Die aus ihrem basischen Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 234 bis 235° und ist hellgelb gefärbt. Eisenchlorid bewirkt anfangs eine blutrothe Färbung, nach 12 Stunden eine schön krystallinische Fällung eines hellgelben Salzes. Das *Silbersalz* fällt gelatinös und wird erst nach einiger Zeit krystallinisch. Hiernach zeigt die Säure am meisten Aehnlichkeit mit Böttinger's [1]) Pyridindicarbonsäure.

E. Schnappauf [2]) hat die bei der Oxydation des Durols mit Salpetersäure neben Durylsäure entstehende *Cumidinsäure* [3]) als ein Gemenge zweier Isomeren erkannt, welche sich durch Umkrystallisiren ihres Dimethyläthers aus warmem Methylalkohol trennen lassen. Zuerst scheiden sich hierbei grofse Krystalle des bei 114° schmelzenden Aethers der *β-Cumidinsäure*, sodann der bei 76° schmelzende *α-Aether* aus. Die *β-Cumidinsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[4]}, CO_2H_{[2]}, CO_2H_{[5]})$, ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heifsem Wasser, sowie in Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, aus dem sie in mikroskopischen, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Sie sublimirt beim Erhitzen in kleinen Blättchen, ohne zu schmelzen. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_8O_4Ba)_2 . 5 H_2O$, derbe, über einander geschobene Tafeln, ist in Wasser leicht löslich. Der *Dimethyläther*, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, bildet fingerlange, diamantglänzende, flache Nadeln, schmilzt bei 114° und siedet bei etwa 297°. Durch

[1]) JB. f. 1881, 752; f. 1884, 640. — [2]) Ber. 1886, 2508. — [3]) Jannasch, JB. f. 1871, 638.

Destillation des Baryumsalzes mit überschüssigem Kalk wurde *p-Xylol* erhalten. Die *α-Cumidinsäure* (aus dem bei 76° schmelzenden Dimethyläther) erwies sich als identisch mit einer Cumidinsäure, welche Schnappauf synthetisch erhalten hatte (s. weiter unten) und gab dementsprechend bei der Destillation ihres Baryumsalzes mit Kalk m-Xylol. Zu der erwähnten Synthese wurde *Dibrom-m-xylol*, in viel wasserfreiem Aether gelöst, mit überschüssigem Chlorkohlensäureäther in einen Digestor gebracht, überschüssiges 5 procentiges Natriumamalgam in einem Drathnetzkörbchen hineingehängt und 36 Stunden lang auf 110°, zuletzt noch höher (bis fast 20 atm. Druck) erhitzt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde mit alkoholischem Kali verseift, das erhaltene Säuregemenge anhaltend im Dampfstrom erhitzt, hierdurch die entstandene Xylylsäure entfernt und die rückständige Cumidinsäure zunächst in das Calciumsalz, dann in den Dimethyläther übergeführt. Die daraus regenerirte *α-Cumidinsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CO_2H_{[4]}, CO_2H_{[6]})$, ist selbst in heifsem Wasser sehr wenig, in kaltem kaum löslich, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt sie in mikroskopischen, glasglänzenden Prismen, aus Wasser in sehr kleinen Nadeln. Sie schmilzt noch nicht bei 320°, aber über freier Flamme, wobei sie in feinen Blättchen sublimirt. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_8O_4Ba)_2 . 3H_2O$, ist leicht löslich und bildet wohl ausgebildete Krystalle. Der *Dimethyläther*, $C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$, krystallisirt aus Methylalkohol beim Erkalten in langen, asbestartig verfilzten Nadeln, bei sehr langsamem Verdunsten in grofsen, dünnen Tafeln. Er schmilzt bei 76°. Dieselben beiden Cumidinsäuren werden auch aus *Durylsäure* durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung erhalten.

Ch. M. Stuart[1]) hat das Verhalten der *Benzalmalonsäure* und ihrer drei *Mononitroderivate* gegen Wasser, Bromwasserstoff und Brom vergleichend untersucht. Durch Kochen mit Wasser werden die genannten Säuren[2]) theils nach Gleichung I., theils nach II., zersetzt:

[1]) Chem. Soc. J. 49, 357. — [2]) Auch o-Nitrobenzalmalonsäure entgegen der früheren Angabe (JB. f. 1885, 1537).

I. $C_6H_5-CH=C(COOH)_2 + H_2O = C_6H_5-COH + CH_2(COOH)_2$.
II. $C_6H_5-CH=C(COOH)_2 = C_6H_5-CH=CH-COOH + CO_2$.

Der Betrag der ersteren Zersetzung wurde durch Bestimmung der Malonsäure oder (bei den Nitrosäuren) durch Bestimmung des Nitrobenzaldehyds, der der zweiten durch Bestimmung der Kohlensäure ermittelt und so nachstehendes Resultat erhalten, in welchem die angeführten Zahlen das Mittel aus zwei bis drei Versuchen darstellen:

Von 100 Thln. der nachstehenden Säuren wurden zersetzt	durch einstündiges Kochen			durch $^1/_4$stündiges Kochen		
	nach I.	nach II.	im Ganzen	nach I.	nach II.	im Ganzen
Benzalmalonsäure	85,1	10,7	95,8	58,1	1,3	59,4
p-Nitrobenzalmalonsäure .	81,5	13,6	95,1	62,1	3,8	65,9
m-Nitrobenzalmalonsäure .	80,9	12,5	93,4	61,9	6,1	68,0
o-Nitrobenzalmalonsäure .	24,2	6,2	30,4	8,7	1,2	9,9

Es verhalten sich also m- und p-Nitrosäure wie die nicht nitrirte Säure, die o-Säure abweichend. Dieselbe Regel zeigt sich auch im Verhalten gegen Bromwasserstoff und Brom. *o-Mononitrobenzalmalonsäure* giebt mit Bromwasserstoff und Brom Condensationsproducte, welche durch Wasser oder Alkohol nicht zersetzt werden. Die anderen drei Säuren geben mit Bromwasserstoff Additionsproducte, welche durch Wasser in Zimmtsäure resp. Nitrozimmtsäure, durch Alkohol unter Rückbildung von Benzalmalonsäure zersetzt werden; mit Brom Additionsproducte, welche durch Wasser in α-Bromzimmtsäuren, durch Erhitzen auf 100 bis 130° in Bromwasserstoff und einen unter Kohlensäureentwickelung schmelzenden Rückstand zersetzt werden. Dagegen geben die *Aethyläther* aller drei Nitrosäuren mit Bromwasserstoff beständige Verbindungen. Die Verbindungen mit Bromwasserstoff werden durch Uebergiefsen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, zwei- bis dreitägiges Verweilen in der Säure, Filtriren und Trocknen neben Kalihydrat, die Bromverbindungen

durch Suspendiren in Chloroform und Zusatz von 1 Mol. Brom dargestellt. Im Einzelnen ist an denselben Folgendes bemerkenswerth. *Phenylbromisobernsteinsäure*, $C_6H_5-CHBr-CH(COOH)_2$, aus Benzalmalonsäure und BrH, ist ein weifses, amorphes Pulver. *Phenyldibromisobernsteinsäure*, $C_6H_5-CHBr-CBr(COOH)_2$, aus Benzalmalonsäure und Brom, schmilzt bei 96° unter Bromwasserstoffentwickelung und giebt mit Wasser die bei 131° schmelzende α-Bromzimmtsäure. *Benzalmalonsäure-Aethyläther* bildet im reinen Zustande grofse, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 32°; seine Verbindung mit Bromwasserstoff ist ein Oel. *m-Mononitrophenyldibromisobernsteinsäure* zersetzt sich beim Lösen in Wasser unter Abscheidung von m-Nitro-α-bromzimmtsäure vom Schmelzpunkte 212°. *m-Mononitrobenzalmalonsäure-Aethyläther* schmilzt bei 73° und verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem bei 88° schmelzenden *m-Mononitrophenylbromisobernsteinsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NO_2)CHBr-CH(COOC_2H_5)_2$. p-Nitrobenzalmalonsäure wurde mit Brom direct zusammengebracht, da sie in Chloroform unlöslich ist. Die so erhaltene *p-Mononitrophenyldibromisobernsteinsäure* giebt mit Wasser die bei 208° schmelzende *p-Mononitro-α-bromzimmtsäure*, welche von Müller[1]) als β-Säure beschrieben ist. p-Nitrobenzalmalonsäureäther verbindet sich mit Bromwasserstoff zu dem beständigen *p-Mononitrophenyl-β-bromisobernsteinsäureäther*. o-Nitrobenzalmalonsäure giebt mit Bromwasserstoff ein amorphes, gelbes Condensationsproduct, welches in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und bei 227° unter Aufschäumen schmilzt. Ihr Aethyläther verbindet sich mit Bromwasserstoff zu *o-Mononitrophenyl-β-bromisobernsteinsäureäther*, welcher bei 68° schmilzt und ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Stuart findet, dafs die im Obigen enthaltenen Thatsachen zu Gunsten der Kekulé'schen Benzolformel sprechen.

E. Mertens[2]) hat gefunden, dafs das Verhalten der *Phtalylessigsäure* gegen Methylamin[3]) für andere *Amine* nicht genau zutrifft. Verfährt man mit *Aethylamin* (in 33 procentiger Lösung)

[1]) JB. f. 1882, 942. — [2]) Ber. 1886, 2367. — [3]) Gabriel, JB. f. 1885, 1499.

so, wie es für Methylamin angegeben ist, so vollzieht sich die Reaction unter schwacher, auch durch starke Kühlung nicht zu verhindernder Kohlensäureentwickelung; der ausgeschiedene Körper hat die Formel $C_{23}H_{24}N_2O_5$ ($2C_{10}H_6O_4 + 2NH_2{-}C_2H_5 = CO_2 + H_2O + C_{23}H_{24}N_2O_5$) und kann als eine lose Verbindung von Phtaläthimidylessigsäure und Methylenphtaläthimidin (siehe weiter unten) angesehen werden. Derselbe krystallisirt aus lauwarmem Alkohol oder Aether in schönen Nadeln, schmilzt bei 129° unter Schäumen, löst sich in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroïn und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Wasser und ein nach frischen Mohrrüben riechendes, farbloses Oel von der Formel $C_{11}H_{11}NO$, welches nach seiner Aehnlichkeit mit Methylenphtalmethimidin [1]) (Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn) als *Methylenphtaläthimidin*, $C_6H_4{=}[-C(=CH_2)-N(C_2H_5)-CO-]$ aufzufassen ist: $C_{23}H_{24}N_2O_5 = CO_2 + H_2O + 2C_{11}H_{11}NO$. Wird die Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ mit Schwefelsäure in derselben Weise behandelt, wie früher [1]) die Methylamidobenzoylessig-o-carbonsäure, so wird die der Phtalmethimidylessigsäure entsprechende *Phtaläthimidylessigsäure*, $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4{=}[-C(=CH-COOH)-N(C_2H_5)-CO-]$, als krystallinischer Niederschlag erhalten: $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO + H_2O + C_{12}H_{11}NO_3$. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet die Säure gelbe Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn, bei 180° unter Schäumen schmelzend. Das *Silbersalz* ist ein weifser, flockiger, krystallinischer Niederschlag, das *Baryumsalz* bildet gelbe, glänzende Krystallnadeln. *Propylamin* verhält sich gegen Phtalylessigsäure wie Aethylamin, d. h. es entsteht die homologe Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5$. Sie bildet grofse, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 103° und verhält sich analog der Aethylverbindung; über den Schmelzpunkt erhitzt, giebt sie ein dem Methylenphtaläthimidin sehr ähnliches Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine in

[1]) Gabriel, a. a. O.

gelben Nadeln krystallisirende Säure. — Gegen *Anilin* verhält sich *Phtalylessigsäure* wieder etwas anders. Die bald beginnende Kohlensäureentwickelung wird zweckmäfsig durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt; beim Stehen bilden sich dann weifse, körnige Krystalle der Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ ($= C_{10}H_6O_4 + C_6H_7N - CO_2$), welche als *Anilid* der *Acetophenon-o-carbonsäure*, $C_6H_4(COCH_3)CO-NHC_6H_5$, aufzufassen wäre. Sie krystallisirt aus Benzol in würfelförmigen Krystalllen vom Schmelzpunkt 189 bis 192°, löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol oder Ligroïn, nicht in Wasser und Ammoniak. Beim Erhitzen auf 204 bis 230° giebt sie Wasser und Anilin ab, während *Methylenphtalphenimidin*, $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4=[-C(=CH_2)-N(C_6H_5)-CO-]$, zurückbleibt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, bei 100° schmelzenden Säulen, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Wird die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ in der früher beschriebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt, so wird durch Wasser ein syrupartiger, dann erstarrender Niederschlag erhalten; aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, besitzt der neue Körper die Formel $C_{15}H_{11}NO$ (also *isomer* mit dem Methylenphtalphenimidin) und den Schmelzpunkt 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroïn. — Lösungen von Phtalylessigsäure in Dimethyl-, Diäthyl-, Diphenyl- und Trimethylamin werden beim Ansäuern unverändert ausgefällt.

C. Liebermann[1]) berichtete über eine Reihe von Untersuchungen, die theils Er selbst, theils Seine Schüler über die *Opiansäure* ausgeführt haben. Wird 1 Mol. Opiansäure, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit einer heifsen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und 1 Mol. essigsaurem Natron vermischt, so scheidet sich *Opianylphenylhydrazid*, $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H(OCH_{3[3]}, OCH_{3[4]})=[-CO_{[2]}-N(C_6H_5)-N=CH_{[1]}-]$, als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel aus: $C_{10}H_{10}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = C_{16}H_{14}N_2O_3 + 2H_2O$. (Die Ausbeute beträgt 90 Proc. der berechneten). Es krystallisirt aus warmem Alkohol

---

1) Ber. 1886, 763; siehe auch die folgenden Artikel.

in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Es ist in Alkalien unlöslich, löst sich dagegen in kalter, rauchender Salzsäure, aus der es durch Wasser wieder abgeschieden wird; ebenso verhält es sich gegen concentrirte Schwefelsäure, die es selbst bei 130° nicht angreift. *Mononitroopiansäure* giebt ebenso behandelt eine tief gelbrothe Lösung, aus welcher sich prachtvoll carminrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 184° abscheiden. Diese haben die Formel $C_{16}H_{15}N_3O_6$, stellen daher das unter Austritt nur eines Moleküls Wasser entstandene *Phenylhydrazinderivat der Mononitroopiansäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)CH(N_2H_3C_6H_5)$, vor. Dasselbe ist noch eine Säure, da es sich in Alkalien, Ammoniak und Barytwasser löst und durch Säuren wieder abgeschieden wird. Es läfst sich durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser reinigen, geht aber beim Umkrystallisiren aus heifsen Lösungsmitteln theilweise, durch Kochen mit Eisessig sowie Auflösen in concentrirter Schwefelsäure oder rauchender, kalter Salzsäure vollständig in *Mononitroopianylphenylhydrazid*, $C_{16}H_{13}N_3O_5$, über, indem noch 1 Mol. Wasser ausgeschieden wird. Die anfänglich rothen Lösungen werden dabei gelb und scheiden beim Erkalten, beziehungsweise Verdünnen, die neue Verbindung in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 173° ab. Sie ist auch in kochenden Alkalien unlöslich, verhält sich gegen Säuren wie Opianylphenylhydrazid und ist auch gegen Phosphorpenta- und -oxychlorid bis 160° beständig, besitzt daher mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie jenes die Formel $C_6H(NO_2)_{[6]}OCH_{3[4]}OCH_{3[3]}$ $=[-CO_{[2]}-N(C_6H_5)-N=CH_{[1]}-]$. — C. Liebermann [1]) untersuchte ferner die Einwirkung des *Phenylhydrazins* auf *Azoopiansäure* [2]), von welcher Er [3]) wahrscheinlich gemacht und Grüne [4]) voll bestätigt hat, dafs sie *Anhydro-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, CO_2H)$ $=[-CO-NH-]$, sei. Die Reaction verläuft hier viel weniger glatt. 10 Thle. der Säure, in 30 bis 40 Thln. Alkohol suspendirt, werden mit einer Lösung von 7 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 10 Thln. Natriumacetat in 80 bis 100 Thln. Wasser einige Stunden am

---

[1]) Ber. 1886, 2275. — [2]) Prinz, JB. f. 1883, 1157. — [3]) Dieser JB. S. 1044 f. — [4]) Siehe weiter unten.

Rückflufskühler gekocht. Die braune Lösung setzt allmählich durch etwas Harz verunreinigte Krystalle von *Monoamidohemipinphenylhydrazid*, $C_{16}H_{13}N_3O_3{=}C_6H(OCH_3)_2(NH){=}[-CO-N(C_6H_5)-N{=}C-]$, ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder auch Benzol erhält man es in kleinen, honiggelben, glasglänzenden, flächenreichen Krystallen, welche nach Fock dem tetragonalen System angehören. $a : c = 1 : 0{,}5947$. Beobachtet: $o = P(111)$, $a = \infty P \infty$ (100), mitunter $c = 0P(001)$. Winkel $o:o = 54^\circ 9'$. Spaltbarkeit nicht beobachtet. Es schmilzt bei 222° und verhält sich gegen Säuren wie Opianylphenylhydrazid (S. 1480 f.). *Monoamidoopianphenylhydrazid*, $C_{16}H_{15}N_3O_3{=}C_6H(OCH_3)_2(NH_2){=}[-CO-N(C_6H_5)-N{=}CH-]$, wird durch Reduction der oben beschriebenen Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung als salzsaures Salz in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Ammoniak fällt aus der concentrirten Lösung desselben die freie Base in gelblichen Flocken, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feine Nädelchen übergehen. Dieselben schmelzen unscharf bei 137 bis 143° und zeigen sich durch Kryställchen von Amidohemipinphenylhydrazid verunreinigt, welche durch Einwirkung des Luftsauerstoffs entstanden sind. — Wird Nitroopianphenylhydrazid kurze Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so erleidet sie eine partielle Verseifung und das entstandene *Kaliumsalz* des *Normethylnitroopianphenylhydrazids*, $C_6H(OCH_3,OK,NO_2){=}[-CO-N(C_6H_5)-N{=}CH-]$, scheidet sich als schön orangefarbene Gallerte aus, welche mit Alkohol gewaschen werden kann, während das Salz in Wasser leicht löslich ist. Im trockenen Zustande bildet es ein karminrothes Pulver. Die daraus durch Salzsäure erhaltene freie Säure wird aus ihrer Lösung in etwas Eisessig durch Alkoholzusatz in glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 191° erhalten[1]. Sie ist mit der von Elbel[2]) aus Normethylnitroopiansäure und Phenylhydrazin erhaltenen Verbin-

---

[1]) Nitroopiansäure gab, in ähnlicher Weise mit Kali behandelt, eine durch Salzsäure in schillernden, gelben Blättchen fällbare Säure, deren Analyse auf *Nornitroopiansäure* stimmte. — [2]) Siehe weiter unten.

dung identisch. — Wird 1 Mol. *Opiansäure* in 9 Thln. 80 procentigem Alkohol gelöst, mit etwas über 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin zwei bis drei Stunden am Rückflufskühler gekocht, so scheiden sich schon während des Kochens weifse, seidenglänzende Nadeln aus, die sich bis zum Breiigwerden des Kolbeninhaltes vermehren. Nach dem Abkühlen kann durch Kochen der Mutterlauge mit einem weiteren Zusatz von Hydroxylaminsalz ein weiterer Antheil gewonnen werden. Das so erhaltene Oxim, $C_{10}H_9NO_4$, entstanden nach der Gleichung $C_{10}H_{10}O_5 + NH_2OH = C_{10}H_9NO_4 + 2H_2O$, ist nichts anderes als *Hemipinimid*, welches mit gleichen Eigenschaften durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak gewonnen werden kann. Eine zu erwartende intermediäre *Opianoximsäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CH{=}NOH$, wurde nicht beobachtet. Das Hemipinimid ist dem Phtalimid sehr ähnlich. Es schmilzt bei 228 bis 230° (Phtalimid nach Liebermann bei 232°), sublimirt in Nadeln, läfst sich aus kochendem Wasser in langen, äufserst feinen Nadeln krystallisirt erhalten und ist in kaltem Wasser nur spurenweise, leichter in Alkohol und Eisessig löslich. Die Lösungen, namentlich auch die wässerige, fluoresciren schön blau (Unterschied von Phtalimid). Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (die es mit gelber Farbe löst) auf dem Wasserbade oder Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig wird es nicht verändert. In kaltem Ammoniak und Sodalösung ist es unlöslich, von kaltem Barytwasser wird es gelöst, durch Kohlensäure aber wieder gefällt. In kalten Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, welche bald verschwindet, aus der Lösung wird nur noch nach kurzer Zeit durch Säuren Hemipinimid gefällt; beim Erwärmen entsteht unter Ammoniakentwickelung Hemipinsäure. *Hemipinimidkalium*, $C_{10}H_8O_4{-}NK$, wird durch Zusammenreiben von Hemipinimid mit alkoholischer Kalilauge gewonnen und ist in absolutem Alkohol fast unlöslich. Aus einer wässerigen Lösung wird durch Silberlösung *Hemipinimidsilber*, $C_{10}H_8O_4NAg$, als weifser, ziemlich lichtbeständiger, auch in Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag erhalten. *Hemipinäthylimid*, $C_{10}H_8O_4NC_2H_5$, wird entweder durch Erwärmen von Hemipinimidkalium mit Jodäthyl auf 150° oder durch Erhitzen von hemipinsaurem Aethyl-

amin gewonnen. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 98°, und ist in Alkohol, Aceton und Benzol äufserst leicht löslich; die wässerige Lösung fluorescirt blau. Das Verhalten des Hemipinimids stimmt am besten zu der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2$=[–CO–O–C(=NH)–], analog der Formel für Phtalimid, C_6H_4=[–CO–O–C(=NH)–], welche durch die Bildung des letzteren aus Phtalylchlorid und aus o-Cyanbenzoësäure [1]) wahrscheinlich wird. Ein anderes, mit Hemipinimid isomeres Product, das *Opianoximsäureanhydrid*, $C_{10}H_9NO_4$ (= $C_6H_2(OCH_3)_2$=[–CO–O–N=CH–]?), wird erhalten [2]), wenn Opiansäure und Hydroxylamin in der *Kälte* auf einander reagiren. 6 g Opiansäure und 2,4 g salzsaures Hydroxylamin lösen sich in 18 g 80 procentigen Alkohols unter öfterem Umschütteln allmählich auf. Nach zwei bis drei Stunden beginnt die Abscheidung des neuen Körpers in farblosen Krystallen, bis die ganze Masse breiförmig erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet der Körper lange Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Aceton leicht lösen. Langsam erhitzt schmilzt er bei 114 bis 115°, bei schnellem Erhitzen etwas höher, indem gleichzeitig unter vorübergehender, schön rother Färbung eine plötzliche Wärmeentwickelung eintritt. Die Masse geräth dabei ins Sieden, ein eingetauchtes Thermometer steigt bis auf 260°. Die geschmolzene Masse erstarrt dann sogleich zu Krystallen des isomeren Hemipinimids. Dieselbe Umwandlung erleidet das Opianoximsäureanhydrid beim Kochen mit Alkohol, der eine Spur Salzsäure enthält, sowie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Es ist daher auch als erstes Reactionsproduct zwischen Opiansäure und Hydroxylaminsalz in der Wärme anzusehen. Opianoximsäureanhydrid resultirte auch, als Opiansäureäther, in der Erwartung, Opianoximsäureäther zu erhalten, in der Kälte mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol behandelt wurde. Das Opianoximsäureanhydrid hat nur schwach saure Eigenschaften. Es löst

---

[1]) Sandmeyer, JB. f. 1885, 1474; Tiemann, dieser JB. S. 1095; Müller, daselbst S. 1110. — [2]) Liebermann, Ber. 1886, 2923.

sich in kalten, verdünnten Alkalien und Barytwasser, aber nicht in Ammoniak; doch bleibt seine heifse, wässerige Lösung nach dem Zusatz von Ammoniak beim Erkalten klar (ohne Ammoniak nicht). Die frische, heifse, wässerige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Die alkalischen Lösungen verändern sich bald und werden beim Ansäuern dann nicht mehr gefällt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht das Anhydrid in *saures hemipinsaures Ammonium*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)CO_2NH_4.H_2O$ [1]), über, welches durch Abdampfen in klaren Nadeln, durch langsames Verdunsten in Tafeln erhalten wird. Seine wässerige Lösung reagirt sauer. Das *Opianoximsäureanhydrid* besitzt an Stelle der oben gegebenen vielleicht die zweite mögliche Formel des Hemipinimids, $C_6H_2(OCH_3)_2$ =[–CO–NH–CO–]. — In der zuerst besprochenen Abhandlung werden sodann noch folgende Abkömmlinge der Opiansäure beschrieben. Kocht man zehn Minuten lang gleiche Gewichte Opiansäure und Anilin mit dem 10- bis 15 fachen Gewicht Eisessig, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu weifsen Blättchen von *Anilidoopiansäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CONHC_6H_5$ {oder $C_6H_2(OCH_3)_2$=[–CO–O–CH(NHC_6H_5)–]}. Durch Fällung ihrer Benzollösung mit Aether gereinigt, schmilzt sie bei 186 bis 187°. Sie ist in kaltem Ammoniak, Sodalösung und sehr verdünntem Alkali unlöslich, in stärkerer Kalilauge löst sie sich und durch einen grofsen Ueberschufs wird ein öliges Kaliumsalz abgeschieden. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit oder beim Erwärmen in Anilin und Opiansäure. Verdünnte Salzsäure löst die Verbindung nicht, stärkere fällt ein gelbliches Salz und löst es dann unter Spaltung in Anilin und Opiansäure. Zur Darstellung von *Anilidonitroopiansäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2CO_2H(CH=NC_6H_5)$, wird eine Lösung von Nitroopiansäure in kochendem Eisessig mit der gleichen Menge Anilin einige Minuten gekocht, abgekühlt, durch Wasser gefällt, getrocknet, in Benzol gelöst und durch Ligroïn gefällt. Sie bildet gelbe Nadeln vom Schmelz-

---

[1]) Das Krystallwasser kann nicht direct bestimmt werden, da es bei 70° noch nicht entweicht, das Salz bei 80 bis 90° aber bereits Ammoniak verliert. Mehrere Tage auf 105 bis 110° erhitzt, ist das Salz gröfstentheils in Hemipinimid verwandelt. — [2]) Ber. 1886, S. 2284 ff.

punkt 183 bis 184°, krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol in Nadeln und wird durch Kalilauge in ein in letzterer schwer lösliches *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{13}NO_6K$, verwandelt, welches gelbe Blättchen bildet, die bei 105° wasserfrei sind. *Mononitrohemipinsäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$, welche Prinz[1]) durch Oxydation von Nitroopiansäure nicht erhalten konnte, wird aus letzterer sehr leicht durch einstündiges Kochen mit 4 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure gewonnen. Sie ist, bei 120° getrocknet, wasserfrei und schmilzt bei 166° (nicht 155°); darüber erhitzt, verliert sie Wasser und hinterläfst eine aus Benzol und Aether in gelblichen Säulen krystallisirende Verbindung (Anhydrid?). *Opiansäureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_9$, wurde durch zweistündiges Erhitzen von Opiansäure im trockenen Luftstrome, sowie durch Erwärmen von Opiansäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid erhalten. Aus Essigsäure, dann aus heifsem Aceton umkrystallisirt, schmolz es bei 234°. In der Löslichkeit zeigte es Uebereinstimmung mit Wegscheider's[2]) Triopianid. Durch Kochen mit Alkalien oder Lösen in concentrirter Schwefelsäure geht es in Opiansäure über.

C. Liebermann und S. Kleemann[3]) haben zur Lösung der Frage, in wie weit für die *Opiansäure* neben ihrer Auffassung als o-Aldehydocarbonsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(COOH)CHO$, die als inneres Anhydrid einer Oxysäure, $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OH)-]$, berechtigt sei[4]), die Opiansäure einer Reihe von Reactionen unterworfen. Durch Erhitzen von Opiansäure (1 Thl.) mit wasserfreiem Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thln.) wird (an Stelle der erwarteten Acrylsäure) *Acetylopiansäure* erhalten, welche sich schon während des Erhitzens in blätterigen Krystallen auszuscheiden beginnt. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Der Umstand, dafs sie sich in der Kälte in Alkalien nicht löst, sowie ihr sonstiges Verhalten spricht zu Gunsten der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(OC_2H_3O)-]$. Opiansäureäther reagirt unter den-

---

[1]) JB. f. 1883, 1155 f. — [2]) JB. f. 1883, 1159. — [3]) Ber. 1886, 2287. — [4]) Vgl. „Anilidoopiansäure" im vorigen Artikel.

selben Verhältnissen nicht. *Acetylnitroopiansäure* wird auf gleiche Art aus Nitroopiansäure dargestellt und bildet eine gelbe, aus siedendem Wasser und verdünntem Alkohol krystallisirbare Verbindung. *Propionylopiansäure*, in analoger Weise dargestellt, bildet schöne, bei 111° schmelzende Nadeln. Die entsprechenden Verbindungen der sogenannten Azoopiansäure: *Anhydroacetamidohemipinsäure*, $C_{10}H_8(C_2H_3O)NO_5$ (bei 164° unter Zersetzung schmelzende Nadeln), und *Anhydropropionamidohemipinsäure*, $C_{10}H_8(C_3H_5O)NO_5$ — bei 139° schmelzend —, sind weiter unten [1]) beschrieben. — Durch Erhitzen von *Opiansäure* (6 Thln.) mit *Malonsäure* (3 Thln.) und Eisessig (20 Thln.) während zehn Stunden im Wasserbade, zweckmäſsig unter Zusatz von 3 Thln. Natriumacetat, wird zwar eine Säure von der Zusammensetzung des gesuchten Acrylsäurederivates erhalten, welche jedoch nach ihren Eigenschaften als *Mekoninessigsäure*, $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(CH_2COOH)-]$, aufzufassen ist. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwickelung; das Product erstarrt schlieſslich krystallinisch und wird aus Wasser umkrystallisirt. Die Mekoninessigsäure bildet glänzende, bei 167° schmelzende Nadeln. Sie ist einbasisch und verbindet sich nicht mit Brom. Mit der Ammonsalzlösung giebt Kupfersulfat einen blauen, aus kochendem Wasser krystallisirenden Niederschlag, *Silbernitrat* einen weiſsen Niederschlag, $C_{12}H_{11}O_6Ag$, Bleiacetat eine weiſse, im Ueberschuſs sich anfangs lösende, dann sich wieder abscheidende Fällung. Das *Baryumsalz* ist löslich, das *Calciumsalz* scheidet sich alsbald in Nadeln aus. Die Aether werden aus der Lösung der Säure in den betreffenden Alkoholen durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhalten. Der *Methyläther* wird aus seiner Lösung in Benzol durch Ligroïn in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° gefällt, der *Aethyläther* krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 82,5°. Durch Kochen mit Barytwasser wird die Mekoninessigsäure in das *Baryumsalz* der zweibasischen *Opianylessigsäure* verwandelt, welches in glänzenden, gekreuzten Säulchen krystallisirt und bei 120° getrocknet der Formel $C_6H_2(OCH_3)_2=[-CO_2-Ba$

---

[1]) Liebermann und Grüne, dieser JB. S. 1491.

$-CO_2-CH_2-CH(OH)-]$ entspricht[1]. Das *Silbersalz*, $C_6H_2(OCH_3)_2$ $(CO_2Ag)CH(OH)-CH_2-CO_2Ag$, ist ein weiſser, krystallinischer Niederschlag. Durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl wird nicht der entsprechende Aether, sondern Mekoninessigsäuremethyläther erhalten. Die freie Opianylessigsäure ist nicht existenzfähig, durch Zersetzung ihrer Salze wird stets Mekoninessigsäure erhalten. *Normekoninessigsäure*, $C_6H_2(OH)_2=[-CO-O-CH-(CH_2-CO_2H)-]$, wird durch Kochen von Mekoninessigsäure mit Jodwasserstoffsäure (1,72) und amorphem Phosphor am Rückfluſskühler gewonnen. Sie krystallisirt aus Wasser in langen Täfelchen vom Schmelzpunkt 228°. Die nicht zu verdünnte Lösung des Ammonsalzes giebt mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* einen weiſsen, krystallinischen, mit *Bleiacetat* einen weiſsen Niederschlag, mit Eisenchlorid schöne Blaufärbung. *Silberlösung* wird schon in der Kälte und bei groſser Verdünnung reducirt. Das *Baryumsalz*, $C_6H_2(OH)(O)=[-CO-O-CH(CH_2-CO_2Ba)-]$, ist gelb[2]) und bei 120° wasserfrei. Der *Aethyläther*, $C_6H_2(OH)_2[-CO-O-CH(CH_2-CO_2C_2H_5)-]$, schmilzt bei 131°. Seine wässerige Lösung fluorescirt, reducirt Silberlösung (obwohl schwächer als die Säure) und giebt mit Barytwasser ein gelbes Baryumsalz. — *o-Mononitromekoninessigsäure*, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2=[-CO-O-CH(CH_2-CO_2H)-]$, wird durch Lösen von Mekoninessigsäure in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser (nach einigem Stehen) erhalten; sie bildet, aus Wasser umkrystallisirt, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 176°. Sie reagirt nicht mit essigsaurem Phenylhydrazin (Unterschied von Nitroopiansäure). Die Lösung des Ammonsalzes giebt meist citrongelbe Fällungen: das *Calciumsalz* fällt in gelben Nadeln, das *Silbersalz* käsig, das *Bleisalz* als gelber, das *Kupfersalz* als maigrüner Niederschlag. Chlorbaryum giebt keine Fällung. Der *Aethyläther* bildet in Alkohol

---

[1]) Im Original steht die Formel eines sauren Salzes, die Baryumbestimmung (33,34 bis 38,99 Proc.) entspricht jedoch obiger Formel (*H. S.*). — [2]) Dieses Salz, über dessen Darstellung nichts angegeben ist, scheint demnach mit dem oben erwähnten „weiſsen Niederschlag" nicht identisch zu sein (*H. S.*).

und Benzol leicht lösliche, in Wasser und Ligroïn unlösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. *o-Mononitromekoninessigsäure* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in schönes Kirschroth übergeht. Wasser scheidet aus der Lösung grüne Flocken eines zur Indigogruppe gehörenden Körpers ab; das Spectrum seiner schwefelsauren Lösung zeigt einen stärkeren Streifen bei *D* und einen schwächeren zwischen *E* und *b*, fast zusammenfallend mit denen der Tetramethoxyindigdicarbonsäure [1]. Aufser durch dieses Verhalten ergiebt sich die o-Stellung der NO_2-Gruppe zu $-CH-CH_2-COOH$ in der Nitromekoninessigsäure aus der Bildung eines Hydrocarbostyrils beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrates zur Trockne und Umkrystallisiren aus Wasser wird das *Dioxymethylhydrocarbostyrillacton*, $C_6H(OCH_3)_2(NH)=[-CO-O-CH(CH_2-CO)-]$, in farblosen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, mäfsig in siedendem Wasser, nicht in Aether und Benzol, und schmilzt bei etwa 256° unter Entwickelung von Kohlensäure. In Barytwasser ist es löslich; durch Kochen damit werden glasglänzende Nadeln von *dioxymethyloxyhydrocarbostyrilcarbonsaurem Baryum*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2ba)=[-CH(OH)-CH_2-CO-NH-] . 6H_2O$, erhalten. Säuren fällen daraus wieder das Lacton. Erhitzt man letzteres mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf 165 bis 170°, fällt durch Eiswasser und krystallisirt aus warmem Alkohol um, so erhält man Nadeln von *Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton*, $C_6H(OCH_3)_2(CO-O)=]-CH-CH_2-CCl=N-]$, welche bei 218° unter Kohlensäureentwickelung schmelzen. Durch Kochen desselben mit Barytwasser wird *dioxymethyldihydrooxychlorchinolincarbonsaurer Baryt*, $C_9H_4(OCH_3)_2(OH)Cl(CO_2ba)N$ als krystallinisches, in Alkohol schwer lösliches Salz erhalten, aus dessen Lösung Säuren die ursprüngliche Verbindung, Silberlösung ein flockiges *Silbersalz* fällt. Beim Erhitzen von Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton mit Jodwasserstoff in Eisessig

---

[1] Liebermann, dieser JB. S. 1046.

(circa eine Stunde auf 120°) entstehen mehrere Substanzen. Die eine derselben, welche sich in Alkohol schwer löst und daraus oder aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 220° unter Zersetzung schmilzt, ist der Analyse zufolge *Dioxydihydrochinolinlacton*, $C_6H(OH)_2(CO-O)=[-CH-CH_2-CH=N-]$.

H. Grüne[1]) hat die Untersuchung der sog. *Azoopiansäure*, welche Liebermann[2]) als *inneres Anhydrid* der *o-Monoamidohemipinsäure* angesprochen hat, fortgesetzt. Die Säure schmilzt, wie schon Liebermann fand, bei 200° unter Zersetzung, nicht bei 184° (Prinz[3]). Sie wird am besten aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, da sie sich bei längerem Kochen mit Wasser allmählich zersetzt. Das *Kaliumsalz*, $C_6H(OCH_3)_2=[-CO-NH-]CO_2K$, scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge alkoholischer Kalilösung zu der in Alkohol suspendirten Säure als krystallinisches Pulver ab. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_8NO_5Ag$, fällt aus der Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat als dicker, weifser Niederschlag. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_8NO_5(C_2H_5)$, schmilzt, aus heifsem Ligroïn umkrystallisirt, bei 98°, der *Methyläther* bei 127°. Beim Kochen von „Azopiansäure“ mit überschüssigem Barytwasser entsteht, wie schon Prinz (l. c.) vermuthete, das *Baryumsalz* der *Monoamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2NH_2(CO_2)_2Ba$. Das entsprechende *Natriumsalz*, $C_{10}H_9NO_6Na_2 . 3H_2O$, wird am besten aus Alkohol krystallisirt und hierbei in langen, rosettenförmig vereinigten Nadeln erhalten. Das *Kupfersalz*, $C_{10}H_9NO_6Cu . 7H_2O$, fällt aus dem Natronsalze durch Kupfersulfat als grüner, schleimiger Niederschlag, der sich in mehr Kupfersulfat beim Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen, grünen, zu Sternen vereinigten Nädelchen herauskrystallisirt. Es wird bei 100 bis 110° unter Wasserverlust braun, an der Luft wieder schnell grün. Die freie Amidohemipinsäure konnte nicht in fester Form erhalten werden, da ihre Lösung sich beim Eindampfen zersetzt. Ihre wässerige Lösung ist gelb mit schön grüner Fluorescenz, die durch Alkalien und Säuren (aufser Eisessig) verschwindet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Feh-

---

[1]) Ber. 1886, 2299. — [2]) Dieser JB. S. 1044 f. — [3]) JB. f. 1883, 1157.

ling'sche Lösung beim Erwärmen und giebt mit Bleiacetat einen weifsen, mit Silbernitrat einen gelblichweifsen, im Ueberschufs löslichen Niederschlag. Setzt man zu einer gekühlten Lösung von amidohemipinsaurem Natron die berechnete Menge Natriumnitrit und dann Salzsäure, so scheidet sich *salzsaure Diazohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2N_2Cl \cdot H_2O$, in farblosen Nadeln aus, welche durch Wasser sogleich in Salzsäure und *Anhydrodiazohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)=[-N=N-O-CO-]$, zersetzt werden. Diese ist ein hellgelbes, mikrokrystallinisches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösliches Pulver, welches bei 140 bis 150° oder durch Schlag explodirt. In Alkalien, Soda und Säuren löst sie sich leicht. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine Oxysäure, die mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt, beim Kochen mit Alkohol unter Druck Hemipinsäure. *Mononitrohemipinsaures Kalium*, $C_{10}H_7NO_8K_2$, wird durch Lösen von Nitrohemipinsäure in der äquivalenten Menge Kalilauge in tiefgelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen erhalten. Silbernitrat fällt aus seiner Lösung das entsprechende *Silbersalz*, $C_{10}H_7NO_8Ag_2$, als gelben Niederschlag. *Mononitrohemipinsäureanhydrid*, $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)(CO)_2O$, entsteht durch ein- bis zweistündiges Erhitzen von Nitrohemipinsäure auf 160 bis 165° und krystallisirt aus Benzol in derben, hellgelben Prismen vom Schmelzpunkt 145°. Durch Reduction der Nitrohemipinsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak oder besser Natronlauge wird die oben beschriebene Amidohemipinsäure erhalten, mit Zinn und Salzsäure dagegen unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, deren *Chlorhydrat*, $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)NH_2 \cdot HCl$, farblose Nadeln bildet.

C. Liebermann und H. Grüne[1]) haben endlich die Constitution der sogenannten *Azoopiansäure*[2]) noch dadurch erhärtet, dafs Sie die o-Amidohemipinsäure durch Kochen ihres Natriumsalzes mit (2 Thln.) Natriumacetat und (6 Thln.) Essigsäure-

---

1) Ber. 1886, 2920. — 2) Siehe die vorige Abhandlung und diesen JB. S. 1044 f.

anhydrid in die schon von Liebermann und Kleemann[1]) erhaltene *Acetylazopiansäure* (*Acetyl-o-amidoanhydrohemipinsäure*), $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)$=[–CO–N(C_2H_3O)–], überführten. Letztere krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in gelben, sehr stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, welche bei der alkoholisch-wässerigen in 24 Stunden verschwindet, in Folge des Ueberganges in *Acetyl-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2NH(C_2H_3O).H_2O$. Schneller erfolgt diese Umwandlung durch Einwirkung der Alkalien (schon in der Kälte). Die Acetylgruppe wird auch beim Kochen nicht entfernt[2]), ebenso wenig durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100°. Die *Acetyl-o-amidohemipinsäure*, welche aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirt, giebt nicht fluorescirende Lösungen. Sie läfst sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Sie schmilzt bei 160 bis 170° unter lebhafter Zersetzung, geht aber bei längerem Erhitzen auf 125°, indem sie Wasser ausscheidet und citronengelb wird, in die sogenannte Azoopiansäure zurück.

K. Elbel[3]) hat die *Normethylopiansäure* einer der vorstehenden analogen Untersuchung unterworfen. *Normethylnitroopiansäure*, $C_6H(NO_{2[6]}, OCH_{3[4]}, OH_{[3]}, CO_2H_{[2]}, CHO_{[1]})$, wird besser als nach Matthiesen und Foster[4]) durch Erhitzen von Nitroopiansäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (1,9) oder noch vortheilhafter (mit 80 Proc. Ausbeute) durch längeres Erhitzen mit Nitroopiansäure mit 10 Thln. rauchender Salzsäure am Rückflufskühler unter beständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff dargestellt; aus der etwas concentrirten Flüssigkeit krystallisirt sie aus. Schmelzpunkt 203°. Wird ihre gesättigte, wässerige Lösung mit einer Lösung von 3 Thln. Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure versetzt, so beginnt die Ausscheidung von Nadeln der *Normethyl-o-anhydroamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, OH, CO_2H)$=[–CO–NH–]. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in seidenglänzenden Nadeln, die bei 174 bis 175° unter Zersetzung

---

[1]) Dieser JB. S. 1486. — [2]) Der Vorgang wurde anfangs unrichtig (als Verlust der Acetylgruppe) gedeutet. — [3]) Ber. 1886, 2306. — [4]) JB. f. 1867, 519.

schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, nicht in Aether und Ligroïn lösen. Die Lösungen in Alkalien färben sich bei längerem Stehen oder Kochen gelb. Kocht man sie mit Barytwasser, so scheiden sich beim Erkalten mattgelbe Blättchen von *normethylamidohemipinsaurem Baryum* aus. Durch einstündiges Kochen der Säure mit Natriumacetat (1 Thl.) und Essigsäureanhydrid (10 Thln.) wird *Normethyldiacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, OC_2H_3O, CO_2H)=[-CO-N(C_2H_3O)-]$, erhalten. Diese krystallisirt aus Benzol auf Ligroïnzusatz in Nadeln vom Schmelzpunkt 205°; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz, verliert dieselbe jedoch in Folge der Umwandlung in *Normethylmonoacetyl-o-anhydroamidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3, OC_2H_3O, CO_2H)=[-CO-NH-]$. Dieselbe Umwandlung erleidet die Verbindung beim Aufbewahren [1]). Vermischt man eine Lösung von Normethylnitroopiansäure in 40 Thln. Wasser von 60° mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so färbt sich die Mischung dunkelroth und scheidet alsbald *Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H)CH=N-NH-C_6H_5$, als schön rothen Körper ab. Es verwandelt sich leicht in die folgende Verbindung und wird daher durch Extrahiren mit kaltem Aceton (wobei letztere zurückbleibt) und Fällung mit Wasser gereinigt. So dargestellt bildet es rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°. Kocht man es mit Eisessig, so wird durch Zusatz von Wasser oder Alkohol *Normethylnitroopiazid*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$, in glänzenden, citronengelben, rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 191° gefällt. Dieses besitzt in Folge der (OH)-Gruppe schwach saure Natur. Aus seiner alkalischen Lösung wird durch starke Kalilauge das Kaliumsalz, $C_{15}H_{10}N_3O_5K$, in orangerothen Flocken ausgeschieden, welche sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol lösen; die

---

[1]) Nachdem Liebermann die analoge Zersetzung der Acetyl-o-anhydroamidohemipinsäure in anderer Weise erklärt hat (s. den vorigen Artikel), dürfte auch obiges Zersetzungsproduct in anderer Weise, nämlich als *Normethyldiacetyl-o-amidohemipinsäure*, $C_6H(OCH_3)(OC_2H_3O)(CO_2H)_2NH(C_2H_3O)$, aufzufassen sein (*H. S.*)

wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat, Silbernitrat und Chlorbaryum orangerothe Niederschläge. *Normethylamidoopiazid*, $C_6H(NH_2, OCH_3, OH)=[-CO-N(C_6H_5)-N=CH-]$, wird aus der Nitroverbindung durch Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, kurzen Prismen. — Erhitzt man wässerige Lösungen gleicher Moleküle von Normethylnitroopiansäure, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat mit einander zum Kochen, so beginnt schon während des Siedens *Normethylnitroopianoximsäure*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H)-CH=NOH$, sich auszuscheiden. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Alkohol, aus welchem sie in glänzenden, gelben Nadeln krystallisirt, die sich beim Erwärmen bräunen und bei 252° vollständig zersetzen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schwach. Durch Kochen mit Eisessig geht sie in ihr inneres Anhydrid, das *Normethylnitrohemipinimid*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH)=[-CO-O-C(=NH)-]$, über, welches auch direct durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Normethylnitroopiansäure mit etwas mehr als 1 Mol. Hydroxylaminsalz erhalten werden kann. Es krystallisirt aus heifsem Wasser, in dem es ziemlich löslich ist, in hellgelben, strahlig gruppirten Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen. Beide zuletzt beschriebenen Verbindungen lösen sich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Wird die Lösung (in Kali) gekocht, bis die hierbei auftretende Ammoniakentwickelung beendigt ist und dann mit Salzsäure angesäuert, so krystallisirt *saures normethylnitrohemipinsaures Kalium*, $C_6H(NO_2, OCH_3, OH, CO_2H, CO_2K)$, in schön scharlachrothen Prismen aus, welche bei öfterem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser ein helles Gelb annehmen. Die ihm entsprechende *Normethylnitrohemipinsäure* erhält man durch Eindampfen mit Salzsäure und Ausziehen mit absolutem Alkohol in fast weifsen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 220°, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung ihres neutralen Ammonsalzes giebt gelbe Niederschläge mit Blei-, Silber- und Baryumsalzen. Dieselbe Säure wird durch Nitriren von *Normethylhemipinsäure* erhalten, woraus sich ergiebt, dafs die Gruppen OCH_3 und OH in ihr dieselbe, in den obigen Formeln zum Aus-

druck gebrachte Stellung einnehmen, welche für die Normethylhemipinsäure durch Wegscheider[1]) nachgewiesen ist.

W. Kelbe und G. Pfeiffer[2]) haben gefunden, dafs das synthetische *Isobutyltoluol* bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gewicht 1,265 und 2 Vol. Wasser) ebenso, wie das m-Isobutyltoluol der Harzessenz[3]) *Isobutylbenzoësäure* liefert. Bei der Einwirkung von Aluminiumbromid (80 bis 100 g) auf ein Gemisch von Toluol (1250 g) und Isobutylbromid (250 g) entstehen gleichzeitig zwei Isomere, das m- und p-Isobutylbenzol. Dieselben werden nicht getrennt, sondern in Gestalt der bei 140 bis 200° übergegangenen Fraction oxydirt, die aus dem Product durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure erhaltenen Säuren mit Zinn und Salzsäure erwärmt und mit Wasserdampf destillirt. Die nochmals durch Soda gelösten und nach dem Concentriren der Lösung durch Salzsäure gefällten Säuren wurden durch Umkrystallisiren aus Petroläther in p- und m-Isobutylbenzoësäure getrennt. *p-Isobutylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[4]}$, bildet monokline, kalkspathähnliche Krystalle vom Schmelzpunkte 164°. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{13}O_2Ag$, ist ein flockiger Niederschlag. Das *Amid*, aus dem Chlorid durch Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkte 171°. *Mononitro-p-isobutylbenzoësäure*, $C_{11}H_{13}(NO_2)O_2$, krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 161°; ihr *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag, der *Methyläther* flüssig. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 170 bis 200° wird die p-Isobutylbenzoësäure in Terephtalsäure übergeführt. *m-Isobutylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_4H_9)_{[1]}COOH_{[3]}$, bildet lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkte 127°. Das *Silbersalz* ist in Wasser etwas löslich, das *Amid* krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkte 130°. *Mononitro-m-isobutylbenzoësäure* krystallisirt aus Petroläther in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 140°; ihr *Silbersalz* ist in Wasser etwas löslich, der *Methyläther* flüssig. Bei der Oxydation liefert die m-Isobutylbenzoësäure Isophtal-

[1]) JB. f. 1882, 927. — [2]) Ber. 1886, 1723. — [3]) Kelbe, JB. f. 1883, 552.

säure. Beide Isobutylbenzoësäuren geben beim Erhitzen mit überschüssigem Kalkhydrat im Wasserstoffstrome ein und dasselbe *Isobutylbenzol* vom Siedepunkte 166°. Die durch Lösen in rauchender Schwefelsäure bereitete *Isobutylsulfosäure* gab ein bei 137° schmelzendes *Amid* und ein *Kaliumsalz*, $C_6H_4(C_4H_9)SO_3K \cdot H_2O$. Von verdünnter Salpetersäure wird es erst bei 180 bis 200° oxydirt, wobei Benzoësäure entsteht. Es ist somit nachgewiesen, dafs bei der Oxydation des m- und p-Isobutyltoluols entgegen der bekannten Regel die Methylgruppe zuerst oxydirt wird.

A. G. Ekstrand[1]) machte zwei weitere Mittheilungen über Derivate der Naphtoësäuren. Die früher[2]) *Amido-α-naphtoïd* genannte Verbindung, welche durch Reduction der bei 215° schmelzenden *Mononitro-α-naphtoësäure* erhalten wurde, wird nun wegen der Analogie ihrer Bildung mit der des Carbostyrils als *Naphtostyril* bezeichnet. Aus einer Lösung der eben genannten Nitronaphtoësäure in einem kalten Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetarsäure setzen sich beim Stehen grofse Krystalle von *β-Trinitronaphtalin*[3]), $C_{10}H_5(NO_2)_3$, ab, welche bei 212 bis 213° schmelzen; die Mutterlauge enthält eine sehr kleine Menge von *Trinitronaphtoësäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$. Dieselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in grofsen, breiten, meist keilförmig zugespitzten Nadeln von brauner Farbe, sehr bitterem Geschmack und dem Schmelzpunkte 283°. Wird dieselbe Mononitro-α-naphtoësäure mit rauchender Chlorwasserstoffsäure zwei Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, so zeigt sich das Rohr nach dem Erkalten mit feinen Nadeln von *Dichlornaphtostyril*, $C_{10}H_4Cl_2\langle{NH \atop CO}$, erfüllt. Der Inhalt wird mit viel Wasser versetzt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, mit Ammoniak digerirt, welcher ihm unveränderte Nitronaphtoësäure entzieht, sodann mit heifsem Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Das so erhaltene Dichlornaphtostyril bildet gold-

---

[1]) Ber. 1886, 1131 und 1982. — [2]) JB. f. 1885, 1538 ff. — [3]) Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1873, 388; Aguiar, JB. f. 1872, 419.

gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 264 bis 265°. Es löst sich bei längerem Kochen mit Natronlauge, indem es wahrscheinlich in die entsprechende Amidosäure übergeht. Der Verlauf seiner Bildung, welche mit ähnlichen Reactionen, namentlich dem Verhalten des Chinons gegen Salzsäure verglichen wird, ist noch nicht völlig klar. Dasselbe Dichlornaphtostyril wird auch, wiewohl weniger rein erhalten, wenn man Naphtostyril mit Wasser übergiefst und Chlor bis zur Sättigung einleitet. Auch bei der Behandlung von Nitro-α-naphtoësäure (selbst in alkoholischer Lösung) mit Zinn und Salzsäure (nicht mit Salzsäure allein) wird ein gechlortes Naphtostyril erhalten, welches wesentlich ein Monochlorproduct zu sein scheint ($C_{10}H_5(NO_2)COOH + 2H_2 + HCl = C_{10}H_5Cl{=}[-NH-CO-] + 3H_2O$), und einen unscharfen Schmelzpunkt (255 bis 264°) besitzt. — Wird Monobrom-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 246° [1]) (erhalten durch Erhitzen einer Lösung von α-Naphtoësäure mit überschüssigem Brom) mit rauchender Salpetersäure übergossen, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt. Das Product besteht gröfstentheils aus *Monobrommononitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5Br(NO_2)COOH$; es wird mit Ammoniak erwärmt, die Lösung des ziemlich schwer löslichen, in Blättern krystallisirenden *Ammoniumsalzes* mit Salzsäure gefällt. Die Säure krystallisirt aus viel warmem Alkohol in kleinen gelblichen Prismen vom Schmelzpunkte 260°. Sie geht bei Behandlung mit Ferrosulfat und Ammoniak in eine durch Essigsäure fällbare Amidosäure über, die sich beim Kochen mit Alkohol in ihr inneres Anhydrid, das *Monobromnaphtostyril*, $C_{10}H_5Br{=}[-NH-CO-]$, verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen Nadeln vom Schmelzpunkte 257°; die Constitution desselben entspricht wahrscheinlich der des *Monochlornaphtostyrils* [2]). *Dibromnaphtostyril*, $C_{10}H_4Br_2(-NH-CO-)$, wird erhalten, indem man in Wasser suspendirtes Naphtostyril mit einem grofsen Ueberschufs von Brom lange auf dem Wasserbade erwärmt. Es krystallisirt aus viel kochendem Alkohol in goldgelben Nadeln

---

[1]) Vgl. Hausmann, JB. f. 1876, 610. — [2]) JB. f. 1885, 1542 (daselbst *Chloramido-α-naphtoïd* genannt).

vom Schmelzpunkte 268 bis 270°. Zur Darstellung von *Acetonaphtostyril*, $C_{10}H_6(NC_2H_3O-CO)$, erhitzt man Amido-α-naphtoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen farblosen Nadeln werden aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und schmelzen dann bei 125°. *Dibromacetonaphtostyril*, $C_{10}H_4Br_2(NC_2H_3O-CO)$, wurde durch fünfstündiges Kochen von Dibromnaphtostyril mit überschüssigem Acetanhydrid erhalten; die beim Erkalten auskrystallisirten kleinen, gelben Nadeln werden durch Auskochen mit Alkohol gereinigt und schmelzen dann bei 185°. — Die der Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkte 215° entsprechende Amidosäure läfst sich in verschiedener Weise in *Oxy-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_6(OH)COOH$, überführen. Am besten wird die Amidosäure in der nöthigen Menge schwacher Kalilauge gelöst, mit etwas mehr als 1 Mol. Kaliumnitrit versetzt und diese Lösung langsam unter Rühren in sehr verdünnte, gut gekühlte Schwefelsäure eingegossen. Beim Erwärmen der so erhaltenen klaren Flüssigkeit scheiden sich unter Stickstoffentwickelung farblose Nädelchen von *Naphtolacton*, $C_{10}H_6=[-O_{[\alpha_1]}-CO_{[\alpha_1]}-]$, aus. Dieses wird längere Zeit mit schwacher Kalilauge erwärmt, wobei es sich löst; aus der Lösung scheidet Salzsäure die Oxysäure ab. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether fast zerfliefslich und hinterbleibt aus letzterem als warzenförmige Aggregate feiner Nädelchen, die bei 169° schmelzen, und zwar, wie es scheint, unter partieller Lactonbildung, da bei abermaligem Erwärmen der Schmelzpunkt gegen 130° liegt. Das *Calciumsalz* ist sehr leicht löslich, es giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Das *Naphtolacton* ist weniger löslich als die Oxysäure; es krystallisirt aus Alkohol in langen, harten Nadeln, aus Aether in dicken Tafeln, ist auch in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und sublimirbar. Es schmilzt bei 108°. In Alkalien ist es unlöslich. *Monobromnaphtolacton*, $C_{10}H_5Br(O-CO)$, wird aus Naphtolacton erhalten durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Zusatz von überschüssigem Brom und etwas Jod, gelindes Erwärmen, Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs, Auskochen mit Alkohol und Krystallisiren des Rückstandes aus heifsem Eisessig. Es bildet kleine weifse, bei 192° schmelzende Nadeln. — Die der

Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 239° entsprechende Amidosäure (Schmelzpunkt 211 bis 212°) giebt, in derselben Weise diazotirt, wie es oben für die isomere beschrieben wurde, einen amorphen, braunrothen Körper, $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$ (?), der sich in Alkalien mit tiefrother Farbe löst und wohl als ein Azofarbstoff anzusehen ist. Eine durch Erwärmen vermittelte Lösung von Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 239° in rauchender Salpetersäure scheidet (bei nicht zu viel Salpetersäure schon während des Erwärmens) Krystalle von *Dinitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzp. 265° aus [1]). Aus der Mutterlauge wird durch Wasser α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 212°) abgeschieden neben einer zweiten *Dinitro-α-napthoësäure* vom Schmelzpunkte 215°, welche man durch Sodalösung trennt. Beim Eindampfen scheidet die Sodalösung das Natriumsalz der neuen Dinitrosäure in gelben, glänzenden Schüppchen ab. Die daraus dargestellte Säure ist in Alkohol, Eisessig und warmem Aether leicht löslich, schwerer oder kaum in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser ist sie etwas löslich und krystallisirt daraus in kleinen, farblosen Schuppen. Der in gewöhnlicher Weise dargestellte *Aethyläther* krystallisirt aus warmem Alkohol in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkte 137°. Durch Behandlung mit Schwefelammonium wird die in Rede stehende Dinitrosäure in *Mononitroamido-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_5(NO_2, NH_2)COOH$, übergeführt, die sich beim Neutralisiren ihrer essigsauren Lösung in mikroskopischen Nädelchen ausscheidet. Die länger bekannte, bei 265° schmelzende Dinitro-α-naphtoësäure giebt bei der Behandlung ihrer ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff eine intensiv blaue Lösung, in welcher Essigsäure einen tiefblauen Niederschlag erzeugt. Der getrocknete Körper ist amorph, von bräunlichem Metallglanz, sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht und mit prachtvoll blauer Farbe in Alkalien und kohlensauren Alkalien, sowie Ammoniak. Seine Formel ist $C_{11}H_7N_2O_4$ (?), seine Constitution noch zweifelhaft. Von Zinn und Salzsäure wird er nicht angegriffen. Die Alkalisalze trocknen zu bronceglänzenden

---

[1]) Ekstrand, JB. f. 1884, 1276.

Lacken ein, die übrigen Salze sind amorphe Niederschläge von blauschwarzer Farbe. — Wird Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 265° in Salpeterschwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, später in viel Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag mit wenig Alkohol gekocht, so geht eine *Trinitro-α-naphtoësäure*, $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$, in Lösung, welche aus Alkohol bei langsamer Ausscheidung in harten Nadeln krystallisirt und bei 236° schmilzt. Ihr *Aethyläther*, aus dem Silbersalz bereitet, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, vom Schmelzpunkte 191°. Neben dieser Säure bildet sich eine isomere, in Alkohol ziemlich schwer lösliche *Trinitro-α-naphtoësäure* vom Schmelzpunkte 293°. Besonders reichlich erhält man dieselbe, indem man die Dinitrosäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Säure vom specifischen Gewicht 1,42 längere Zeit fast zum Kochen erhitzt, worauf sie sich beim Erkalten reichlich ausscheidet. Sie krystallisirt aus Eisessig in kleinen, harten, cubischen Krystallen, der *Aethyläther* aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 150°. — Schliefslich berichtete Ekstrand über einen Versuch zur Nitrirung von *α-Naphtamid*. Durch Erwärmen desselben mit obigem Salpetersäurgemisch und Eingiefsen in Wasser wird *Mononitro-α-naphtamid*, $C_{10}H_6(NO_2)CONH_2$, erhalten, welches aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in feinen, farblosen, bei 280° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen desselben mit rauchender Salzsäure auf 170° wird das oben beschriebene Dichlornaphtostyril erhalten, woraus sich ergiebt, dafs das Nitronaphtamid der Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkte 215° entspricht.

A. Reifsert und F. Tiemann[1]) haben gefunden, dafs *Anilidobrenzweinsäure*, $C_{11}H_{13}NO_4$[2]), einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zunächst in eine einbasische Säure, $C_{11}H_{11}NO_3$, übergeht, welche Sie *Pyranilpyroïnsäure* nennen und welche identisch ist mit der von Schiller-Wechsler[3]) aus dem bei 98° schmelzenden Condensationsproduct der Anilidobrenz-

---

[1]) Ber. 1886, 622. — [2]) JB. f. 1885, 1389. — [3]) Daselbst, 1390.

weinsäure erhaltenen Säure. Sie schmilzt bei 165°, ist schwer löslich in Wasser (etwas leichter in Alkohol und Aether) und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren als weifses, krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist vielleicht ein Chinolinderivat von der Formel $C_6H_4=[-CO-CH_2-C(CH_3)CO_2H)-NH-]$ oder $C_6H_4=[-C(OH)-CH_2-C(CH_3)(CO_2H)-N-]$. Der bei 98° schmelzende Körper wird als *Pyranilpyroïnsäureesoanhydrid* bezeichnet. Kocht man *Anilin* mit einer wässerigen Lösung von *Dibrombernsteinsäure*, so bilden sich je nach der Dauer des Erhitzens in wechselnden Mengen neben einander zwei krystallinische Verbindungen, eine leichter lösliche, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, vom Schmelzpunkte 175° und eine schwerer lösliche, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, vom Schmelzpunkte 231°, welche sich also von der erwarteten Dianilidobernsteinsäure um H_2O resp. $2H_2O$ unterscheiden. Unter den Formeln für die zweite Substanz kommt die nachstehende in Betracht:

$$\begin{array}{l} C_6H_4=[-C(OH)-N-] \\ \quad\quad\quad\; CH \text{———} CH \\ C_6H_4=[-N \text{———} C(OH)-]. \end{array}$$

Bezüglich der weiteren theoretischen Betrachtungen sei auf die Abhandlung hingewiesen.

A. Küsel[1]) hat zur Aufklärung der Constitution der *Aniluvitoninsäure* von Böttinger[2]) die bei der Destillation ihrer Bromwasserstoffverbindung mit Kalk entstehende Base genauer untersucht und mit *Chinaldin* identisch gefunden. Damit ist die α-Stellung des Methyls erwiesen. Das Carboxyl mufs dann, da die α-β-Methylchinolincarbonsäure durch Friedländer und Göhring[3]) bekannt ist, die γ-Stellung haben. Es wird hierdurch die von Beyer[4]) angenommene Identität Seiner aus Dimethylchinolin durch Oxydation erhaltenen *α-Methylchinolin-γ-carbonsäure* mit der Aniluvitoninsäure bestätigt.

C. A. Bischoff[5]) bemerkt mit Bezugnahme auf die Mittheilung von Kues und Paal[6]) über *β-Benzoylisobernsteinsäure*,

---

[1]) Ber. 1886, 2249. — [2]) JB. f. 1881, 833 f.; f. 1883, 1219. — [3]) JB. f. 1883, 1310. — [4]) Dieser JB. S. 938. — [5]) Ber. 1886, 95. — [6]) JB. f. 1885, 1546.

dafs Er [1]) diese Säure bereits vor drei Jahren auf demselben Wege dargestellt habe. Er berichtigt hierbei den Schmelzpunkt der Säure zu 180°; der früher angegebene (114°) bezieht sich nicht auf Benzoylisobernsteinsäure, sondern auf *Benzoylpropionsäure*.

O. Widman [2]) hat Seine [3]) Untersuchung über Derivate der *Cumenylacrylsäure* ausführlich mitgetheilt. Zur Darstellung der Säure wurden 2 Thle. Cuminol mit 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 8 bis 12 Stunden lang erhitzt. Zum Umkrystallisiren der rohen Säure eignet sich warmes Benzol mehr als Alkohol. Ein in Kalilauge unlöslicher Theil des Reactionsproductes besteht aus dem schon erwähnten [4]) Diacethydrocuminoïn. *Cumenylacrylsäuredibromid*, C_3H_7–C_6H_4–CHBr–CHBr–COOH, wird aus Cumenylacrylsäure durch Einwirkung von Bromdampf bereitet; es schmilzt bei 190° und scheidet sich aus Benzol, in dem es auch beim Kochen schwer löslich ist, in kleinen, weifsen „Ballen" aus. Die Nitrirung der Cumenylacrylsäure wird am bequemsten nach dem Verfahren von Eichorn und Hess [4]), d. h. mit dem 20fachen Gewichte Salpetersäure von 1,53 spec. Gewicht ausgeführt, die Trennung der Producte durch Benzol, in welchem *p-Mononitrozimmtsäure* selbst beim Kochen fast ganz unlöslich ist (Ausbeute 12 bis 15 Proc. [5]); in Lösung geht *o-Mononitrocumenylacrylsäure* (*o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure*) und die isomere, früher als Cumenylnitroacrylsäure bezeichnete, jetzt als *o-Mononitro-p-propylzimmtsäure* erkannte Verbindung (etwa 3 Proc.). Das *o-Mononitrocumenylacrylsäuredibromid* krystallisirt aus Benzol, worin es in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in farblosen, rhomboidalen Tafeln oder gestreiften monoklinen Prismen vom Schmelzpunkte 171°; aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch concentrirte Lauge das *Natriumsalz* in kleinen, schimmernden Nadeln ausgeschieden. Versuche, aus der Säure durch Natronlauge eine o-Nitrocumenylpropiolsäure darzustellen, führten nur zu einem bromhaltigen Zwischenproducte, $C_9H_{10}(NO_2)C_2HBr$–COOH, welches ein schwierig erstarrendes

---

[1]) JB. f. 1883, 1122. — [2]) Ber. 1886, 255. — [3]) JB. f. 1884, 1287. — [4]) JB. f. 1884, 1062. — [5]) Auf die angewendete Cumenylacrylsäure bezogen.

und bei 70 bis 75° wieder schmelzendes Oel bildete, das durch kalte Alkalilauge nicht angegriffen, durch warme tiefer zersetzt wurde. *o-Monoamidocumenylacrylsäure* wurde aus der Nitrosäure durch Erwärmen mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern des Fitrates mit Essigsäure als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten; aus Alkohol krystallisirt sie in schönen, glänzenden, gelben Prismen vom Schmelzpunkte 165°. Sie verbindet sich mit Salzsäure zu dem *Hydrochlorat*, welches 3 Moleküle H_2O enthält und eins davon über Schwefelsäure verliert. Bei 60° beginnt es, Chlorwasserstoff abzugeben [1]). Wird die verdünnte wässerige Lösung des Salzes vier bis fünf Stunden gelinde gekocht, so scheiden sich schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten Blättchen und Nadeln von *Cumostyril*, $(C_3H_7)_{[4]}-C_6H_3=[-CH_{[1]}=CH-C(OH)=N_{[2]}-]$, aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkte 168 bis 169°, leicht löslich in kochendem Alkohol, schwer in kochendem Wasser, unlöslich in Salzsäure (auch beim Kochen), löslich in Alkalien (beim Erwärmen); Aether entzieht es der alkalischen Lösung, Kohlensäure scheidet es daraus ab. Durch dreistündiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid auf 130 bis 140° wird es in *α-Monochlorcumochinolin*, $C_3H_7-C_6H_3=[-CH=CH-CCl=N-]$, übergeführt, das aus dem in Wasser gegossenen Reactionsproduct durch Destillation mit Wasserdampf erhalten wird. Es bildet ein schwach rauchähnlich riechendes Oel, schwerer als Wasser, mit Wasserdampf schwer flüchtig, fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den sonstigen Lösungsmitteln. Aus seinen Lösungen in Mineralsäuren wird es durch Wasser wieder gefällt. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung Fällung des *Monochlorcumochinolinchloroplatinats*, $(C_{12}H_{12}NCl.HCl)_2PtCl_4$, das sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in schönen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkte 138° ausscheidet. Versuche, es in Methoxy- (oder Aethoxy)-cumochinolin, sowie durch Oxydation in eine gechlorte Chinolinbenzcarbonsäure überzuführen, waren erfolglos. Durch

[1]) Das Krystallwasser konnte daher nicht direct bestimmt werden.

Erhitzen mit überschüssigem, mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig auf 220 bis 240° wird das α-Chlorcumochinolin in *Cumochinolin*, $C_{12}H_{13}N=(CH_3)_2CH-C_6H_3=[-CH=CH-CH=N-]$, verwandelt. Dieses bildet nach der umständlichen Reinigung ein farbloses, chinolinähnlich riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, von stark basischen Eigenschaften. Das *salzsaure Salz* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit kaum krystallisirbar; das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, krystallisirt beim Erkalten der heifsen, wässerigen Lösung in gelben Nadeln oder mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkte 219 bis 220°. Das *Pikrat*, aus der ätherischen Lösung der Base durch eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure abgeschieden, bildet feine, gelbe, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 205 bis 206°. Das *Chromat* krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in tiefrothen, grofsen, schiefwinkeligen Prismen, die bei etwa 92° schmelzen. Das *Jodmethylat* scheidet sich in feinen, gelben Nadeln ab, wenn eine ätherische, mit Jodmethyl versetzte Lösung der Base ruhig stehen bleibt; es schmilzt unter vorheriger Erweichung gegen 200°. — *o-Oxycumenylacrylsäure*, $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(OH)_{[2]}CH_{[1]}=CH-COOH$, wurde aus der Amidosäure mittelst Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bereitet. Sie krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, schiefen Prismen vom Schmelzpunkte 176°.

Derselbe [1]) hat die *Oxydationsproducte* der *o-Mononitrocumenylacrylsäure* untersucht. Durch Kochen mit Eisessig und Chromsäure wird die Säure zu *o-Mononitrocuminsäure*, $(CH_3)_2CH_{[4]}-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$, oxydirt. Zum Umkrystallisiren des Rohproductes eignet sich nur Ligroïn oder 50procentige Essigsäure. Aus letzterer krystallisirt die o-Nitrocuminsäure in farblosen, glänzenden Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten. Sie schmilzt bei 99°, ist in Alkohol, Aether und Benzol ungemein leicht, in Ligroïn schwer löslich. Dieselbe Säure kann auch durch Oxydation der o-Nitrocumenylacrylsäure mit Chamäleonlösung in der Kälte hergestellt werden, jedoch darf hierbei die Lösung

---

[1]) Ber. 1886, 269.

nur schwach alkalisch sein, widrigenfalls sich o-Nitrooxypropylbenzoësäure bildet (s. u.); aufserdem entsteht hierbei *o-Mononitrocuminol* [1]). *o-Monoamidocuminsäure*, $(CH_3)_2CH-C_6H_3(NH_2)COOH$, wird durch Behandlung der Nitrosäure mit Ammoniak und Ferrosulfat und Ansäuern des concentrirten Filtrats mit Essigsäure als krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung krystallisirt in quadratischen oder länglichen Blättern, die bei etwa 100°, im Exsiccator getrocknet bei 114 bis 115° schmelzen. Durch Diazotirung u. s. w. wird sie in die bei 93 bis 94° schmelzende *o-Oxycuminsäure* [2]) verwandelt, welche mit der von Jacobsen [3]) durch Schmelzen von Carvacrol mit Kali erhaltenen Oxysäure identisch ist. — Wird o-Nitrocumenylacrylsäure, in 20 Thln. Natronlauge vom spec. Gewicht 1,25 gelöst, mit concentrirter Chamäleonlösung versetzt, so wird sie schon in der Kälte zu *o-Mononitro-p-oxypropylbenzoësäure*, $(CH_3)_2C_{[4]}(OH)-C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$, oxydirt. Dieselbe krystallisirt aus Aether in länglichen Tafeln, aus kochendem Wasser in dünnen, keilförmigen, zu Ballen vereinigten Krystallen. Sie schmilzt bei 168°, ist in Aether sehr leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure wird sie nicht verändert, während Oxypropylbenzoësäure (und deren m-Nitroderivat) hierdurch in Propenylverbindungen verwandelt werden. Durch Behandlung mit Ferrosulfat und Ammoniak wird sie in *o-Monoamidooxypropylbenzoësäure* übergeführt, welche aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch oftmalige Extraction mit Aether gewonnen wird. Sie krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 158°. Die ätherische Lösung ist farblos, fluorescirt aber stark blau. Sie wird von Essigsäureanhydrid in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen aber zu *Acetamidooxypropylbenzoësäure*, $(C_3H_6OH)C_6H_3(NHCOCH_3)COOH$, gelöst. Man dampft wiederholt mit Alkohol ein, wäscht den Rückstand mit Benzol und krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure. Die Verbindung krystallisirt in schiefen, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 174°; sie ist in heifsem Alkohol sehr leicht, in warmer Essigsäure ziemlich leicht

[1]) Einhorn u. Hess, JB. f. 1884, 1062. — [2]) Dieser JB. S. 602. — [3]) JB. f. 1878, 809 f.

löslich, in kochendem Benzol so gut wie unlöslich. Durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure geht die o-Amidooxypropylbenzoësäure in *o-Monoamidopropenylbenzoësäure*, C_3H_5–$C_6H_3(NH_2)COOH$, über, welche durch Natriumacetat aus der warmen Lösung ihres salzsauren Salzes als gelblichweifser Körper gefällt wird; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in musivgoldähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkte 165°. Aus einer Lösung derselben in überschüssigem kochendem Acetanhydrid krystallisirt beim Stehen ein *Acetylderivat* in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 122°.

Derselbe [1]) hat das, früher für „*Cumenylnitroacrylsäure*" gehaltene Nebenproduct der Nitrirung der Cumenylacrylsäure näher untersucht. Die Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Benzol gelbweifse, zu Ballen vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 122 bis 123°, leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, schwer in kaltem. Bei der Oxydation derselben sowohl mit Chamäleonlösung in stark alkalischer wie in schwach alkalischer Lösung, als auch mit Chromsäure und Eisessig wird eine bei circa 153° schmelzende Säure erhalten, während als Nebenproduct im ersteren Falle o-Nitrooxypropylbenzoësäure (Schmelzp. 168°; S. 1505); im zweiten und wahrscheinlich auch dritten *o-Mononitrocuminsäure* (Schmelzp. 99°) entsteht. Das gemeinsame Oxydationsproduct, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wohl ausgebildete, fast farblose rhombische Tafeln vom Schmelzp. 156 bis 157,5° zeigt, kann nur als eine mit der o-Nitrocuminsäure isomere *o-Mononitro-p-propylbenzoësäure*, CH_3–CH_2–$CH_{2[4]}$–$C_6H_3(NO_2)_{[2]}COOH_{[1]}$, aufgefafst werden [2]) und demnach die bei 122 bis 123° schmelzende Säure als *o-Mononitro-p-propylzimmtsäure.* Durch Reduction der letzteren mit Ferrosulfat und Ammoniak und Fällen mit Essigsäure wird *o-Monoamido-p-propylzimmtsäure*, $(C_3H_7)C_6H_3(NH_2)CH$ $=CH$–$COOH$, erhalten, welche aus siedendem Alkohol in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 155° krystallisirt. Das salzsaure Salz derselben (feine weifse, in Wasser lösliche Nadeln)

---

[1]) Ber. 1886, 273. — [2]) Einen stricten Nachweis der normalen Propylgruppe vermisse ich (*H. S.*).

wird durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einen in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslichen Körper verwandelt, der aus 50procentiger Essigsäure in langen weifsen, bei 161 bis 162° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Derselbe ist wahrscheinlich *(Normal-)Propylcarbostyril*, isomer mit dem bei 168 bis 169° schmelzenden Cumostyril (Isopropylcarbostyril). Widman schliefst aus Vorstehendem, dafs der Acrylsäurerest –CH=CH–COOH, ebenso wie die Methylgruppe[1]) eine in p-Stellung befindliche Isopropylgruppe zur Umlagerung in normales Propyl prädisponirt. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen über den Mechanismus dieser Umlagerung ist auf das Original zu verweisen.

Derselbe[2]) hat Seine[3]) Untersuchung der *m-Mononitrocumenylacrylsäure*, $C_6H_3[CH(CH_3)_2]_{[4]}NO_{2[5]}COOH_{[1]}$, ausführlicher mitgetheilt. Zur Darstellung derselben werden 4 Thle. m-Nitrocuminol (aus Cuminol durch ein Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bereitet) mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat 4 Stunden auf 170 bis 175° erhitzt. Aufser der genannten Säure wird keine andere Säure bei der Reaction gebildet. Sie krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, länglichen, schiefwinkeligen Tafeln und schmilzt bei 141°. In Alkohol und Aether ist sie äufserst leicht, in warmem Benzol leicht, in kaltem wenig löslich. Die Salze sind meistens sehr schwer löslich, auch das Natriumsalz. Die folgenden sind von E. Åberg untersucht. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_{12}NO_4K$ (bei 100° getrocknet), bildet durch Erstarren seiner syrupdicken Lösung eine zähe, strahlig-krystallinische Masse. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{12}NO_4Na . 3H_2O$, krystallisirt aus warmer Lösung in platten, schief abgeschnittenen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $2(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ba . 11H_2O$, bildet dünne vierseitige, seidenglänzende Blätter, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1900 Thln. Wasser lösen. Es wird schon im Exsiccator wasserfrei. Das *Calciumsalz*, $(C_{12}H_{12}NO_4)_2Ca . 3H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen der warmen Lösung als Haut ab. Die *Silber-*, *Blei-* und *Zinksalze* sind weifse, voluminöse Niederschläge, das *Kupfersalz* ist blaugrün.

---

[1]) Dieser JB. S. 601. — [2]) Ber. 1886, 413. — [3]) JB. f. 1884, 1288.

Der *Aethyläther*, aus der Säure mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff erhalten, krystallisirt in farblosen, glänzenden; rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 58 bis 59°. *m-Monoamidocumenylacrylsäure* wird aus der Nitrosäure wie die analoge o-Verbindung erhalten und scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure fast vollständig in kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen aus. Aus Aether krystallisirt sie in sechsseitigen Tafeln. Sie schmilzt bei 165°, ist sehr schwer löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, aus dem sie sich äufserst langsam und theilweise verharzt wieder abscheidet. Ihre Salze mit Basen krystallisiren schlecht. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser äufserst löslich, das *Ammoniumsalz* krystallisirt in farblosen, glänzenden Rhomboëdern, das *Baryumsalz* scheidet sich aus seiner Lösung als Haut ab. Das *salzsaure Salz*, $C_6H_3(C_3H_7, C_2H_2COOH)NH_2.HCl$, bildet glasglänzende, flache, zugespitzte Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich schwer lösen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{13}O_2NH_2.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$, scheidet sich in gelben, schwer löslichen Prismen oder platten Nadeln aus. Das *Sulfat*, $(C_{12}H_{13}O_2.NH_2)_2.H_2SO_4.5H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen, zu Ballen vereinigten Blättern. *m-Acetamidocumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7, NHCOCH_3, C_2H_2COOH)$, wird durch Zusammenreiben der Amidosäure mit ($^1/_2$ Thl.) Acetanhydrid und Krystallisiren der schnell erhärtenden Masse aus kochendem Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 240° erhalten. *Diacetamidocumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7)[N(COCH_3)_2]C_2H_2COOH$, entsteht, wenn die Amidosäure mit überschüssigem Acetanhydrid gekocht wird. Sie scheidet sich sowohl aus der wiederholt mit Alkohol zur Trockne verdampften Reactionsmasse, als beim Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol (worin sie leicht löslich ist), als auch auf Zusatz von Ligroïn zu ihrer Lösung in Benzol als ein Oel ab, das nicht zum Erstarren zu bringen ist; wird aber das Oel in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein fester Körper aus, welcher selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkte 236° krystallisirt. *m-Oxycumenylacrylsäure*, $C_6H_3(C_3H_7, OH, C_2H_2COOH)$, aus der Amidosäure durch

hwefelsäure erhalten, kry-
adeln oder Blättern vom
leicht löslich in Alkohol,
o-Säure, fast unlöslich in
dibromid, $C_6H_3(C_3H_7, NO_2$,
osäure durch Einwirkung
in dünnen, rhomboïdalen
s ist selbst in kochendem
idocumenylpropionsäure,
urch Behandlung einer
rylsäure mit Natrium-
Essigsäure entstehende
natischen Krystallen.
gen, rechtwinkeligen
cht löslich in Aether,
berechneten Menge
nidocumenylpropion-
nden Prismen vom
ist dieselbe leicht
ten wahrscheinlich

isäure, $C_{10}H_7$–O–
ure, d. h. durch
loressigsäure in
Säure bei 100°,
ein Theil des
en Behandlung
antem Alkohol
wenig löslich
s im feuchten
mmoniumsalz
Nadeln, aus
20° und ist
Kaliumsalz,
öslich und

erstarrt zu einer aus seidenglänzenden, langen Krystallen bestehenden Masse, die sich am Lichte röthlich färbt. Das *Baryumsalz*, $[(C_{12}H_9O_3)_2Ba]_2 . 9H_2O$, krystallisirt in farblosen oder blafsröthlichen Nadeln, die gegen 100° zusammensintern. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich (0,974 Thle. in 100 Thln. Wasser von 30°). Das *Magnesiumsalz* bildet voluminöse Blättchen mit 6 (6½?) Molekülen Krystallwasser; 100 Thle. Wasser von 28° lösen 2,455 Thle. Das *Bleisalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Pb . 4^1/_2 (5?)H_2O$, wird seiner geringen Löslichkeit wegen am besten durch Fällung erhalten und gleicht dem Baryumsalze. Der *Aethyläther* bildet kleine, farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 173 bis 174°, das daraus dargestellte *Amid*, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 155°. — *β-Naphtoxyessigsäure* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in triklinen Prismen oder in Schüppchen von Perlmutterglanz, die sich am Licht etwas bläulichgrün färben. Sie schmilzt bei 151 bis 152°, ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet weifse, fettige Schüppchen, die gegen 180° schmelzen; es ist in Alkohol ziemlich, in kaltem Wasser aber so wenig löslich, dafs es aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes durch kohlensaures Ammoniak gefällt wird. Das *Kaliumsalz* bildet wasserfreie, perlmutterglänzende, fettige Schüppchen, in kaltem Wasser mäfsig löslich (2,25 Thle. in 100 Thln. von 25°). Das *Magnesiumsalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Mg . 3(3^1/_2?)H_2O$, stellt krystallinische, leicht röthliche Krusten dar, schwerer löslich als das der α-Säure (100 Thle. Wasser von 26° lösen 0,620 Thle. wasserfreies Salz). Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_9O_3)_2Ba . 3H_2O$, bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen, viel schwerer löslich als das der α-Säure (100 Thle. Wasser von 26° lösen 0,0504 Thle. wasserhaltiges Salz). Aus einer Lösung des Kaliumsalzes wird durch Bleiacetat ein krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, kleine Schüppchen giebt, die ein *basisches Bleisalz* zu sein scheinen. Der *Aethyläther* bildet grofse, durchsichtige Blätter vom Schmelzpunkte 48 bis 49°, das *Amid*, $C_{10}H_7-O-CH_2-CONH_2$, schwer lösliche, längliche Täfelchen vom Schmelzpunkte 147°.

A. Einhorn [1]) machte eine weitere [2]) Mittheilung über das Reactionsproduct zwischen *Chinaldin* und *Chloral*, in welcher Er die von Miller und Spady [3]) hierüber gemachten und später [4]) bestätigten Angaben nun ebenfalls unter Zurücknahme Seiner eigenen gröfstentheils anerkennt. Für das ursprüngliche Product der erwähnten Reaction, zu dessen Gewinnung Er die Anwendung von Chlorzink beibehält (20 g Chinaldin gaben mit 21 g Chloral und 1 g Chlorzink 23 bis 25 g rohes krystallinisches Condensationsproduct), findet Er jetzt auch die Formel $C_{12}H_{10}NOCl_3$ statt $C_{12}H_8NCl_3$ und benennt es *Py-1-(ω-trichlor-α-oxy)-propylchinolin*, $C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-CCl_3$. Die Bildung des orangefarbenen Natronsalzes aus diesem Körper erhält Einhorn jedoch aufrecht; um dasselbe zu gewinnen, wurden 10 g der Chlorverbindung in 35 g heifsem absolutem Alkohol gelöst, dazu 40 g Wasser gegeben und der dadurch entstandene Krystallbrei unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit 35 g etwa 23 procentiger Natronlauge versetzt. Nach der stürmischen Reaction wird die braunrothe Lösung noch 5 bis 10 Minuten lang erwärmt und dann entweder eingedampft oder abgekühlt und mit absolutem Alkohol versetzt. So werden 2 bis 2,5 g des orangefarbenen Salzes erhalten. Die Mutterlauge enthält *Chinolylacrylsäure* (Ausbeute 1 bis 2 g). Das Natriumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in oft mehrere Centimeter langen, prismatischen Nadeln von der Formel $C_{12}H_{10}NO_3Na . 3H_2O$. Es wird bei 110° oder beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wasserfrei und dabei gelb (an der Luft wird es wieder roth). Es entspricht also einer Säure, $C_{12}H_{11}NO_3 = C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-COOH$, der *Py-1-chinolyl-α-oxypropionsäure*. Mineralsäuren scheiden daraus aber eine Säure, $C_{12}H_{13}NO_4$, ab, welche aus alkoholhaltigem Wasser in prachtvollen, gelbrothen Krystallen vom Schmelzpunkte 123 bis 125° krystallisirt [5]). An der Luft

---

[1]) Ber. 1886, 904. — [2]) JB. f. 1885, 1310. — [3]) Daselbst S. 1551. — [4]) Dieser JB.: Aldehyde. — [5]) Die früher beschriebene farblose Säure, $C_{12}H_{11}NO_3$, wurde nicht wieder erhalten. Einhorn glaubt, dafs sie ein Gemisch der Säuren $C_{12}H_{13}NO_4$ und $C_{12}H_9NO_2$ [doch wohl Py-1-chinolylacrylsäure? (*H. S.*)] gewesen sei.

liegend verliert sie ihre Farbe und ihren bitteren Geschmack. Bei trockener Destillation liefert sie ohne Verkohlung ein bräunliches Oel, welches später erstarrt und, nach Behandlung mit etwas Ammoniak, aus absolutem Alkohol in schönen, farblosen dünnen, vierseitigen Blättchen vom Schmelzpunkte 184° krystallisirt. Für die *Py-1-chinolylacrylsäure* bestätigt Einhorn die Formel $C_{12}H_9NO_2$ (den Schmelzpunkt findet Er bei 193°), ebenso für den durch Oxydation daraus erhaltenen *Chinolin-(Py)-α-aldehyd*, $C_{10}H_7NO$, den Schmelzpunkt 70°. Dagegen besitzt der aus dem orangefarbenen Natriumsalz durch Kaliumpermanganat erhaltene Aldehyd zwar den früher angegebenen Schmelzpunkt 103 bis 104°, aber nicht die Formel $C_{10}H_7NO$, sondern $C_{11}H_9NO$, welche auch durch die Analyse einer *Pikrinsäureverbindung* (aus verdünntem Alkohol in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkte 212° erhalten), $C_{17}H_{12}N_4O_8$, bestätigt wurde. Auch das *Platindoppelsalz* stimmte jetzt zu der Formel $(C_{11}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$. Dieser Aldehyd wird als *Py-1-Chinolylacetaldehyd*, $C_9H_6N-CH_2-CHO$, aufgefafst und er entsteht auch nicht eigentlich durch einen Oxydations-, sondern durch einen Spaltungsprocefs: $C_9H_6N-CH_2-CH(OH)-COOH = C_9H_6N-CH_2-CHO + HCOOH$. In der That wird der Aldehyd auch beim Kochen der gelbrothen Säure mit Benzol (oder Wasser) erhalten, wobei die anfangs rothe Flüssigkeit allmählich verblafst. (Die Bildung von Ameisensäure ist wahrscheinlich gemacht.)

A. Claus und M. Erler[1]) haben die Einwirkung des *Broms* auf *Diphensäure* untersucht. In der Kälte tritt in keiner Weise eine Reaction ein, aber beim Erwärmen auf 60° oder darüber. Wird 1 Mol. Diphensäure mit 2 Mol. Brom (bei kleinerer Menge bleibt stets ein Theil der Säure unangegriffen) einige Tage auf 80 bis 100° erwärmt, so bilden sich wesentlich *Monobromdiphensäure* und deren *Dibromid.* Letzteres tritt mehr und mehr zurück zu Gunsten einer *Dibromdiphensäure*, wenn über 125° erhitzt wird, und bei 200° oder höher wird nur ein Gemisch von Mono- und Dibromdiphensäure erhalten. Letztere werden von

---

[1]) Ber. 1886, 3149; ausführlich: Erler, Inaug.-Dissert. Freiburg 1885.

dem Dibromid durch ihre gröfsere Löslichkeit in Alkohol, von einander durch die Baryumsalze getrennt. Harzige Beimengungen des Rohproductes lassen sich durch Chloroform leicht entfernen. *Monobromdiphensäure*, $C_6H_3BrCOOH-C_6H_4COOH$, krystallisirt aus heifser Essigsäure in kleinen, nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkte 235 bis 236°. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, wenig in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in kaltem Wasser und auch nur sehr wenig in kochendem. Sie sublimirt nur schwer und unter beträchtlicher Zersetzung, das Sublimat scheint aus dem Anhydrid der Säure zu bestehen. Das *neutrale Natriumsalz* ist eine amorphe, glasartige Masse, sehr leicht in Wasser löslich und in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol. Das *saure Natriumsalz* gleicht in seinem Aeufsern dem neutralen Salze. Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_7BrO_4Ba . 3H_2O$, ist in Wasser, auch heifsem, sehr schwer löslich; es bildet schlanke, scharf zugespitzte Nadeln, die sich beim Trocknen verfilzen. Das *Silbersalz* ist ein weifses, voluminöses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Das neutrale *Kupfersalz* ist auch in kochendem Wasser schwer löslich und scheidet sich daraus beim Eindampfen als unkrystallinisches Pulver aus, das getrocknet äufserst fein und locker und von hellgrüner Farbe ist. Der *Diäthyläther* wurde mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff als gelbliche, zähe Flüssigkeit gewonnen, die erst nach längerem (1½jährigem) Stehen erstarrte und nun bei 65° schmolz. — *Monobromdiphensäuredibromid*, $C_{12}H_7Br(CO_2H)_2 . Br_2$, entsteht beim Erhitzen von Monobromdiphensäure mit Brom immer nur in sehr geringer Menge, kann aber bei 8tägigem Erhitzen von Diphensäure mit 3 Mol. Brom auf 100° bis zu 15 Proc. der Diphensäure steigen. Es krystallisirt aus kochendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich oberhalb 200° bräunen und bei etwa 256° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zersetzt es sich in einigen Stunden vollständig in Dibromdiphensäure, Bromwasserstoff, Kohlensäure und harzige Substanzen. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln schwer; leicht dagegen in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Diese Lösungen werden beim Erwärmen schnell

zersetzt in dibromdiphensaures Salz und Brommetall. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sich das Dibromid beim Erwärmen reichlich, Wasser scheidet es wieder unverändert ab; aus der salpetersauren Lösung krystallisirt es besonders schön. Das *neutrale Natriumsalz*, $C_{12}H_7Br(CO_2Na)_2Br_2$, wird durch Neutralisiren des Dibromids mit möglichst concentrirter Sodalösung bei 50 bis 60° und Verdunsten über Schwefelsäure in seidenglänzenden Blättchen erhalten, die sich auch in Weingeist leicht lösen. Die Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen wie oben angegeben. — *Dibromdiphensäure*, $C_{12}H_6Br_2(CO_2H)_2$ [1], wird bequemer, als auf directem Wege, aus dem Monobromdiphensäuredibromid gewonnen (s. oben). Sie wird am besten aus Eisessig krystallisirt und so in kleinen glänzenden Nadeln erhalten, die bei 245° ohne Zersetzung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, unbedeutend in Chloroform, Benzol, Aceton und kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sie sublimirt nur sehr schwierig. Die *neutralen* und *sauren Alkalisalze* sind sehr löslich und trocknen zu glasigen Massen ein. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_6Br_2(CO_2)_2Ca.3H_2O$, bildet leicht lösliche, verwitternde Schüppchen, das *Bleisalz* ein weifses, schweres, nur in viel heifsem Wasser lösliches Pulver. Das *Baryumsalz* ist leicht löslich. Das *Silbersalz* bildet einen weifsen Niederschlag, der in Wasser bedeutend löslicher ist, als das Salz der Monobromsäure, aber nicht daraus krystallisirt. Der *Diäthyläther*, mittelst Alkohol und Chlorwasserstoff dargestellt, wird zuerst als butterartige Masse gewonnen, bildet aber nach angemessener Reinigung Krystalle vom Schmelzpunkte 105 bis 106°. — Beim Destilliren mit Kalihydrat liefern die gebromten Diphensäuren Mono- resp. Dibromdiphenylenketon. Das *Monobromdiphenylenketon*, $C_{12}H_7BrCO$ (höchstens 10 Procent der theoretischen Menge betragend), stellt nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol zarte, hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkte 122° vor, die sehr leicht in zarten,

---

[1] Dieselbe ist jedenfalls verschieden von Ostermayer's Dibromdiphensäure (JB. f. 1884, 665).

hellgelben, verfilzten Nadeln sublimiren. Es ist in kaltem und heifsem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, Benzol, Xylol etc.; mit Zinkstaub destillirt liefert es *Fluoren*. *Dibromdiphenylenketon*, $C_{12}H_6Br_2CO$, gleicht in seiner Löslichkeit der Monoverbindung, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr leicht in zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln vom Schmelzpunkte 133°. Beide Ketone riechen nach unreifen Orangen. Die Diphensäure und ihre Bromderivate besitzen einen äufserst bitteren Geschmack.

Ch. M. Stuart [1]) erhielt durch sechsstündiges Erhitzen gleicher Theile *Zimmtaldehyd* und *Malonsäure* mit dem halben Gewicht Eisessig auf 100° und Waschen des Productes mit Eisessig, Wasser und Chloroform gelbe Nadeln von *Phenylbutindicarbonsäure*, $C_6H_5-CH=CH-CH=C(COOH)_2$. Sie schmilzt unter Schäumen bei 208° und zerfällt, einige Zeit auf 210° erhitzt, in Kohlensäure und *Cinnamenylacrylsäure* vom Schmelzpunkte 165°. Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert. — Durch Erhitzen von *Salicylaldehyd*, Malonsäure und Eisessig auf 100° wurde *Cumarincarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH=C(COOH)-CO-O-]$, erhalten, welche aus kochendem Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 187° ohne Zersetzung schmilzt. Der trockenen Destillation unterworfen, giebt sie bei 290° ein Destillat von Cumarin, geht aber zuletzt oberhalb 360° zum kleinen Theil unzersetzt über. Die Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak liefert mit Silbernitrat und Baryumchlorid weifse Niederschläge von der Zusammensetzung $C_{10}H_5O_4Ag$ resp. $(C_{10}H_5O_4)_2Ba$ (bei 130° getrocknet). Die Darstellung einer zweibasischen Säure gelang nicht.

C. Bülow [2]) machte eine Mittheilung über den *Phtalylacetessigäther* [3]). Bei der Darstellung desselben ist es zweckmäfsig, die Materialien — Phtalylchlorid und Natracetessigäther — in der Kälte auf einander wirken zu lassen. Nach mehrtägigem Stehen schüttelt man mit Wasser, welches das Chlornatrium und einen rothen

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 365. — [2]) Ann. Chem. **236**, 184. — [3]) JB. f. 1883, 1216.

Körper löst, und krystallisirt den rohen, gelb gefärbten Phtalylacetessigäther aus kochendem Eisessig um, wodurch er in farblosen, derben, schiefwinkeligen Krystallen oder sechsseitigen Blättchen erhalten wird. Auch aus Alkohol läfst er sich krystallisiren. In den meisten Lösungsmitteln, aufser Wasser, ist der Aether in der Wärme ziemlich löslich. Kalte concentrirte Salpetersäure löst ihn ohne Veränderung, mit concentrirter Schwefelsäure kann er sogar ohne Zersetzung gelinde erwärmt werden; $^1/_2$ Stunde mit letzterer auf 65° erwärmt, wird er jedoch zersetzt unter Bildung von *Phtalylessigsäure*. Dieselbe Zersetzung, welche er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet (Bildung von Phtalsäure), erfährt er auch beim längeren Kochen mit verdünnter Kalilauge, Barytwasser und selbst Wasser allein (der 30fachen Menge). Das schon beobachtete [1]) *Kaliumsalz*, welches sich aus seiner Lösung in alkoholischem Kali ausscheidet, hat nach Analysen von Koch die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7K_2 (= C_{14}H_{12}O_5 + K_2O + C_2H_5OH)$; es ist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. Kocht man den Aether mit wässerigem (besser noch alkoholischem) Ammoniak und säuert dann an, so wird *Phtalimid* abgeschieden. In der Kälte entsteht dagegen *Phtalyldiamid*, $C_8H_8N_2O_2$. Letzteres schmilzt bei 219 bis 220° unter Entwickelung von Ammoniak; ist diese beendigt, so schmilzt der Rückstand nunmehr bei 228° (Phtalimid). Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich Phtalylacetessigäther unter starker Erwärmung (die zu mäfsigen ist!) zu einer Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_4 = C_6H_4=\{-CO-O-C[=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_3)=N_2HC_6H_5]-\}$. Dieselbe entsteht auch bei gelindem Erwärmen von Phtalylacetessigäther mit den berechneten Mengen von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat. Die Verbindung krystallisirt aus heifsem Alkohol in durchsichtigen, derben Tafeln vom Schmelzpunkte 236 bis 238°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, leichter in Eisessig, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht

[1]) JB. f. 1883, 1216.

und ohne Veränderung. Mit Resorcin erhitzt giebt sie nicht mehr die dunkelbraune Färbung, welche Phtalylacetessigäther allein hierbei zeigt. Als Nebenproduct entsteht bei der Darstellung der beschriebenen Verbindung, besonders bei Anwendung stärkerer Wärme, das von Hötte [1]), Pickel [2]) und Just [3]) erhaltene *Phtalylphenylhydrazin*, $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4{=}[-CO-O-C(=N_2H-C_6H_5)-]$. — Durch Erwärmen mit (15 Thln.) Eisessig und überschüssigem Zinkstaub wird der Phtalylacetessigäther (analog dem Verhalten des Phtalylmalonsäureäthers) in *Benzylacetessigäther-o-carbonsäure*, $C_{14}H_{16}O_5 = C_6H_4(COOH)CH_2-CH(CO-CH_3)CO_2C_2H_5$, übergeführt; aus der mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Lösung krystallisirt die Säure nach einigen Tagen in büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Sie schmilzt bei 92°, löst sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Das *Silbersalz* fällt aus dem neutralen Ammoniumsalze durch Silbernitrat als amorpher Niederschlag, der sich in heifsem Wasser, noch leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst; aus dünnen Lösungen wird es durch Ligroïn krystallinisch gefällt und zeigt dann den Schmelzpunkt 120 bis 121°. Die Säure verwandelt sich beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in *Benzylaceton-o-carbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)CH_2-CH_2-CO-CH_3$. Diese krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 114° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässerige Lösung, mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt, scheidet ein sehr bald verharzendes Oel aus. Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung der *Benzylacetessigäther-o-carbonsäure* mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich bald gelbliche Nadeln der *Verbindung* $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_6H_4(CO_2H)CH_2-CH(CO_2C_2H_5)-C(CH_3){=}N_2HC_6H_5$ aus. Diese schmilzt unter Zersetzung bei 235°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Benzol. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schön violettrother Farbe. Fehling'sche Lösung wird dadurch beim Kochen schwach reducirt. Beim Liegen an der Luft,

---

[1]) Dieser JB. S. 1081. — [2]) Daselbst S. 1078 f. — [3]) Daselbst S. 1087.



schneller auf dem Wasserbade, geht sie unter Abspaltung von Alkohol in eine neue *Verbindung* $C_{18}H_{16}N_2O_3$ über, welche man noch leichter erhält, indem man eine alkoholische Lösung von Benzylacetessigäther-o-carbonsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt: $C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_5-N_2H_3 = C_{18}H_{16}N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O$. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als feines Krystallpulver aus, das in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in Eisessig leichter löslich ist. Der aus letzterem krystallisirte Körper schmilzt bei 228 bis 229°.

A. Piutti [1]) hat Seine [2]) Untersuchung über *Phtalylasparaginsäure* ausführlich mitgetheilt. Die Darstellung derselben wird eingehend beschrieben. Die beste Ausbeute (82 Procent der theoretischen) wird bei Anwendung von salzsaurer Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid erhalten. Von Salzen werden noch beschrieben das *Baryumsalz*, $C_{12}H_7NO_6Ba$, das *Silbersalz*, ein käsiger, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Niederschlag, und das *Bleisalz*, ein pulveriger, schwerer Niederschlag. Leitet man über die Säure (1 Mol.) einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so werden 4 Mol. davon absorbirt; die ziemlich hygroskopische Verbindung verliert etwa 1 Mol. Ammoniak durch einen trockenen Luftstrom, ein zweites Molekül bei 100°. Bei 150° verliert sie noch 2 Procent an Gewicht und verwandelt sich in eine braune, partiell geschmolzene Masse, aus welcher Aether viel Phtalimid auszieht; der Rückstand liefert, in warmem Wasser gelöst, eine kleine Menge glänzender Prismen, welche bei 205 bis 210° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Alkalien wie ein Amid verhalten. Wird *Phtalylasparaginsäureäther*, ein dickes, farbloses Oel, in alkoholischer Lösung mit trockenem Ammoniak gesättigt, so bildet sich nach einigen Tagen ein krystallinischer Niederschlag von *Phtalimidammoniak*, $C_6H_7-C_2O_2-N_2H_4$, welches sich bei 219° (ebenso beim Kochen mit Wasser) in Phtalimid und Ammoniak (resp. phtalsaures Ammoniak) zersetzt. Phtalimidammoniak wird auch erhalten durch Sättigen einer alkoholischen

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 1. — [2]) JB. f. 1884, 1292.

Phtalimidlösung mit Ammoniak; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol, fast nicht in kaltem und in Aether. — Gleiche Moleküle Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin wirken auf einander unter Bildung von Wasser und *Diphenylphtalylasparagin*, $(C_6H_5)_2NCO{-}C_2H_3(COOH){-}N{=}C_2O_2{=}C_6H_4$. Beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalylasparaginsäure mit 2 Mol. Diphenylamin bildet sich aufser den beiden bereits beschriebenen ein drittes isomeres *Phtalyldiphenylasparagin*; dasselbe bildet ziemlich glänzende Rhomboëder, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten und über Schwefelsäure effloresciren. Es schmilzt bei 193 bis 194°, sein Silbersalz bildet krystallinische Krusten. Jedes der drei Isomeren dissociirt sich, wenn es 3 bis 4 Stunden lang auf 170 bis 180° erhalten wird, und es bildet sich aus den Spaltungsproducten dann wieder ein Gemisch aller drei Isomeren. In diesem Sinne lassen sie sich in einander überführen. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei höherer Temperatur wird 1) das bei 112° schmelzende Phtalyldiphenylasparagin in Phtalimidammoniak und das schon früher beschriebene *Diphenylasparagin* (Schmelzpunkt 230°) übergeführt: $(C_6H_5)_2NCO{-}C_2H_3(COOH)N{=}C_2O_2{=}C_6H_4 + 2\,NH_3 = C_6H_4{=}C_2O_2{=}N_2H_4 + (C_6H_5)_2NCO{-}C_2H_3(NH_2){-}COOH$; 2) das bei 193 bis 194° schmelzende Isomere zunächst in ein in Alkohol schwer lösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Ammonsalz, dann bei höherer Temperatur (160 bis 180°) in einen krystallinischen Absatz von Phtalimidammoniak, während die gefärbte und fluorescirende Lösung keine bestimmten Producte lieferte; 3) das bei 203 bis 204° schmelzende Isomere in ein Ammonsalz übergeführt, das sich erst bei (8 Stunden) anhaltendem Erhitzen auf 180° ganz zersetzt und hierbei einerseits Phtalimidammoniak, andererseits einen amorphen Körper liefert, der nach der Analyse seines Silbersalzes ein *isomeres Diphenylasparagin* zu sein scheint. Bei noch höherer Temperatur werden farblose, bei 310° schmelzende Nadeln erhalten, welche die Reaction eines Aspartids zeigen. Derselbe Körper entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak oder Diphenylamin auf das Diphenylasparagin vom Schmelzpunkte 231°. Letzteres liefert beim

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 130 bis 160° neben dem bei 112° schmelzenden Phtalyldiphenylasparagin (aus dem es erhalten war) auch eine beträchtliche Quantität der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkte 193 bis 194°. — Der durch Ammoniak aus dem Producte aus Phtalylasparaginsäure und Diphenylamin erhaltene Niederschlag enthält aufser dem früher beschriebenen *Phtalyldiphenylaminaspartid*[1]), welches bei 273° schmelzende glänzende Nadeln bildet, noch ein bei 286° schmelzendes *Isomeres*, welches gröfsere, oft zu Zwillingen verwachsene Prismen vorstellt. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol von einander getrennt. Um gröfsere Mengen davon zu erhalten, werden je 5 g einer Mischung von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure und 2 Thln. Diphenylamin 5 Stunden auf 185 bis 190° erhitzt und die erkaltete Masse mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Gemenge der beiden isomeren Aspartide fast ungelöst löst. Sie bilden sich auch (neben Phtalylasparaginsäure) beim Erhitzen der Phtalyldiphenylasparagine auf 180°, und zwar aus jedem einzelnen derselben vorzüglich das bei 273°, aus einem Gemisch aller drei vorwiegend das bei 286° schmelzende Aspartid. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° werden beide in Diphenylamin, Phtalsäure und Asparaginsäure gespalten. Werden die Aspartide mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak 4 bis 5 Stunden lang auf 125° erhitzt, so bildet sich neben Phtalimid das *Diphenylaminfumarid* nach der Gleichung $[(C_6H_5)_2N]_2=C=[-CH_2-CH(-N=C_2O_2=C_6H_4)-CO-O-] = [(C_6H_5)_2N]_2=C=[-CH=CH-CO-O-] + C_6H_4=C_2O_2=NH$. Dasselbe bildet flache, glänzende Nadeln (aus Eisessig flache Prismen) vom Schmelzpunkte 276°, verbindet sich mit 1 Mol. Brom und wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Diphenylamin und Fumarsäure (resp. Aepfelsäure) zerlegt. Es bildet sich auch durch anhaltendes Erhitzen der Aspartide allein auf 200°, sowie durch Einwirkung von Diphenylamin auf Fumarsäure oder Aepfelsäure. —

---

[1]) JB. f. 1884, 1293 (daselbst Phtalyldiphenylaminasparageïn genannt); Piutti bezeichnet als *Succinide*, *Aspartide* u. s. w. Derivate von $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \!>\! O$, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH(NH_2)-CO \end{matrix} \!>\! O$ u. s. w.

Methylanilin verbindet sich mit Phtalylasparaginsäure zunächst zu einem Salz, welches dann, auf 150° erhitzt, Wasser verliert und successive *Phtalylmethylphenylasparagin* und *Phtalylmethylphenylaspartid* giebt. Das erstere wird aus der von überschüssigem Methylanilin durch Salzsäure befreiten und dann pulverisirten Masse durch Ammoniak ausgezogen und durch Essigsäure gefällt, ist jedoch nur in amorphem Zustande erhalten. Das ungelöst gebliebene und mit Alkohol gewaschene Aspartid krystallisirt aus kochender Essigsäure in kleinen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkte 258 bis 260°; es zerfällt beim Erhitzen in Phtalimid und Methylphenylfumarid. Wird Phtalylasparaginsäure mit Methylanilin fünf Stunden auf 240° erhitzt, so besteht das Product wesentlich aus Phtalimid und *Methylphenylfumarid*, $[(CH_3)C_6H_5N]_2$ $C=[-CH=CH-CO-O-]$, welche durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Letzteres bildet sternförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkte 187,5°; mit Brom in Chloroform verbindet es sich zu einem Dibromid, $C_{18}H_{18}Br_2N_2O_2$, welches bei 206 bis 207° unter Zersetzung schmilzt, sich wenig in Aether, leichter in Alkohol löst und daraus in Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170 bis 180° wird es in Methylanilin und Fumarsäure gespalten. *Methylphenylfumaraminsäure* konnte aus dem Reactionsproducte zwischen *Phtalylasparaginsäure* und *Methylanilin* nicht in reinem Zustande abgeschieden werden, bildet sich aber aus Methylanilin und *Fumarsäure* oder Aepfelsäure und schmilzt bei 128°.

W. H. Perkin (jun.) [1]) hat den *o-Xylylendichlordimalonsäureäther* [2]) näher untersucht. Durch vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade wird derselbe leicht verseift unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure: $C_6H_4[CH_2-CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2 + 8KOH = C_6H_4(CH=CH-COOK)_2 + 4C_2H_5OH + 2KCl + 2K_2CO_3 + 2H_2O$. Die neue Säure, *o-Phenylendiacrylsäure*, ist farblos, schmilzt noch nicht bei 280°, ist in kleinen Quantitäten unzersetzt sublimirbar,

---

[1]) Ber. 1886, 435. — [2]) JB. f. 1884, 555.

sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, etwas leichter in Aceton und Wasser. Das *Silbersalz* ist ein amorpher Niederschlag. Bei der Behandlung in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzol und Kaliumpermanganat nach Einhorns[1]) Methode wird ein aldehydartig riechendes Oel erhalten, das bei der Oxydation Phtalsäure liefert (Phtalaldehyd?). Die Säure absorbirt 2 Mol. Brom in Dampfform unter Bildung von *o-Phenylendiacrylsäuretetrabromid*, $C_6H_4(CHBr-CHBr-CO_2H)_2$. Dasselbe bildet ein in Benzol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer lösliches Pulver; beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird es zum Theil zersetzt unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Wird *o-Xylylendimalonsäureäther*, welcher vermittelst seiner Natriumverbindung[2]) (einer farblosen, äuſserst hygroskopischen Masse) leicht gereinigt werden kann, mit alkoholischem Kali einige Stunden gekocht, so wird er unter Kohlensäureabspaltung in *o-Phenylendipropionsäure*, $C_6H_4(CH_2-CH_2-COOH)_2$, übergeführt. Die Säure bildet nach dem Auskochen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser farblose, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkte 160 bis 162°. Sie entsteht auch durch Reduction der Phenylendiacrylsäure mit Natriumamalgam.

C. Nourrisson[3]) erhielt *Anisolphtaloylsäure*, $C_6H_4(CO_2H)_{[2]}-CO_{[1]}-C_6H_4(OCH_3)_{[4]}$, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (70 bis 80 g) auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid (50 g) und Anisol (150 g). Das Aluminiumchlorid wird successive eingetragen und dann noch $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man gieſst die dunkelrothe Masse in Wasser, erwärmt damit bis zur Umwandlung in ein gelbes Oel, kühlt ab, decantirt, zieht mit Ammoniumcarbonat aus, säuert an und krystallisirt die bei 105° getrocknete Fällung mehrmals aus siedendem Toluol um. Ausbeute höchstens 25 g. Die trockene Säure schmilzt bei 142 bis 143°, aber schon unter siedendem Wasser, sie ist nicht destillirbar, sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol,

---

[1]) JB. f. 1884, 1038. — [2]) Daselbst 556. — [3]) Bull. soc. chim. [2] 46, 203; Ber. 1886, 2103.

Aether, Chloroform, Essigsäure, Toluol. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{11}O_4Na$, ist sehr löslich, auch in Alkohol, ebenso das *saure Kaliumsalz*, $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{12}O_4$ (das neutrale konnte nicht erhalten werden); das *Calciumsalz*, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca.2H_2O$, und *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba.4H_2O$, bilden weifse, harte Nadeln, das *Silbersalz*, $C_{15}H_{11}O_4Ag$, einen fein krystallinischen Niederschlag. Das *Kupfersalz* krystallisirt schwer. Mit Kali geschmolzen zerfällt die Anisolphtaloylsäure in Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure; durch Zink und Salzsäure wird sie in das Lacton, $C_6H_4=[-CH(C_6H_4OCH_3)-O-CO-]$, übergeführt, welches bei 116 bis 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in Chloroform, Essigsäure und warmem Alkohol löst und aus letzterem in flachen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Zinkstaub und Ammoniak entsteht die *Säure* $C_6H_4(CO_2H)CH_2-C_6H_4(OCH_3)$, weifse Nadeln, die bei 110 bis 111° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Chloroform und Essigsäure lösen. Das *Natriumsalz*, $(C_{15}H_{13}O_3Na)_2.H_2O$, ist äufserst löslich. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° wird die Anisolphtaloylsäure in *Oxyanthrachinon*, durch Erhitzen mit Zinkstaub in *Anthracen* übergeführt, durch Salzsäure bei 150° in Phtalsäure, Phenol und Chlormethyl gespalten unter gleichzeitiger Bildung eines amorphen, in Alkalien mit rothvioletter Farbe löslichen Körpers, welcher ein Phtaleïn zu sein scheint. Durch Erhitzen mit Phenol und Zinnchlorid auf 115 bis 120° wird ebenfalls ein phtaleïnartiger Körper erhalten. *Monobromanisolphtaloylsäure*, $C_{15}H_{11}BrO_4$, wird durch Erhitzen von Anisolphtaloylsäure mit Brom und Essigsäure auf 100° im Rohr erhalten. Sie schmilzt bei 194 bis 196°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure und krystallisirt aus letzterer in kurzen, weifsen Nadeln.

Ueber E. Scacchi's [1]) krystallographische Untersuchung des *Phenylcumarins* und *Cumarins* ist von A. Cathrein [2]) nach einer anderen Quelle berichtet worden. Referent berichtigt mehrere Fehler in den Winkelangaben, sowie das Axenverhältnifs des

---

1) JB. f. 1885, 1510. — 2) Zeitschr. Kryst. 11, 402 aus Rendiconto della R. Accad. di Napoli, Aug. 1884.

Phenylcumarins ($a : b : c$ = 3,0984 : 1 : 3,0060 statt 3,1054 : 1 : 3,0060).

S. Cannizzaro und G. Fabris[1]) haben gefunden, daſs bei der Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung von *Santonin* (1 kg) in verdünnter Essigsäure (521 vom spec. Gewicht 1,054) neben Sestini's[2]) Photosantonsäure eine isomere *Isophotosantonsäure*, sowie deren *Mono-* und *Diacetylverbindung* entstehen. Die Trennung der neuen Verbindungen von der Photosantonsäure und von einander läſst sich auszüglich nicht wiedergeben, sie beruht bezüglich des ersteren Punktes darauf, daſs die neuen Körper in kalter Sodalösung fast unlöslich sind. Die *Isophotosantonsäure*, $C_{15}H_{22}O_5$, ist in Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in Aether und leicht in Alkohol, aus welchem sie sich in dicken Krystallen des trimetrischen Systems abscheidet. Bei 100° erweicht sie, verliert Wasser und geht in ein Anhydrid oder *Lacton*, $C_{15}H_{20}O_4$, über. Sie besitzt ein dem der Photosantonsäure nahezu gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen; für 1,2063 g (bei 100° getr.) in 50 ccm Alkohol bei 11° wurde gefunden $[\alpha]_D = + 124° 17'$. In Alkalien und warmen Lösungen der Alkalicarbonate löst sie sich mit orangerother Färbung, in Barythydrat mit gelber Färbung, doch wird letztere Lösung durch Kohlensäure entfärbt und liefert, verdunstet, ein farbloses *Baryumsalz*, $(C_{15}H_{21}O_5)_2Ba . H_2O$, als amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver. Die Säure ist also einbasisch (während Photosantonsäure zweibasisch ist). Sie giebt keinen Aether. Jodwasserstoffsäure erzeugt daraus eine fast schwarze, harzige Substanz, welche im Wasserdampfstrome ein gefärbtes Oel liefert (Photosantonsäure liefert bei gleicher Behandlung Pyrophotosantonsäure). Die schon von Villavecchia[3]) aufgefundene *Monacetylverbindung* $C_{17}H_{22}O_5$ wird auch durch Erhitzen von Isophotosantonsäure mit Essigsäure und Natriumacetat in durchsichtigen Nadeln erhalten; sie schmilzt bei 183°, ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D = + 59°$ bei einer Lösung von 0,4656 g in 50 ccm Alkohol von 17°) und löst sich in Alkalien unter Spaltung. Sie ist in Alkohol und

---

[1]) Ber. 1886, 2260. — [2]) JB. f. 1876, 622. — [3]) JB. f. 1885, 1735.

Aether weit weniger löslich als Isophotosantonsäure. Die *Diacetylverbindung* entsteht auch in geringer Menge aus dem Monoderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Sie ist krystallisirbar, schmilzt bei 163 bis 166°, löst sich sehr wenig in Alkohol, noch weniger in Aether und geht beim Erhitzen mit Alkohol in die Monoverbindung über unter gleichzeitiger Bildung von Essigäther. In der daran gefügten theoretischen Betrachtung werden nachstehende Formeln aufgestellt:

```
         CH          CH—CH3
       //   \       /     \
    HC        CH           CO
    |         |            |
    HC        CH           CH—CH—CH2—CO
       \\   /    \       /        \       /
         CH          CH—CH3         O
```

Santonin

```
          CH—CH3
        //      \
    HC            CH<OH
                     OH
    |             |
    HC            CH—CH—CH2—CO
       \\       /        \       /
          CH—CH3           O
```

Isophotosantonlacton

```
         CH          CH—CH3
       //   \       /     \
    HC        CH          COOH
    |         |
    HC        CH          CH2—CH—CH2—CO
       \\   /    \       /         \       /
         CH          CH—CH3          O
```

Photosantonlacton

```
         CH          CH2—CH3
       //   \       /
    HC        CH
    |         |
    HC        CH          CH2—CH—CH2—CO
       \\   /    \       /         \       /
         CH          CH—CH3          O
```

Pyrophotosantonlacton

L. Gresly[1]) berichtete, aus Veranlassung einer Publication von K. Elbs[2]) über einige, bereits 1881 bis 1883 angestellte Versuche zur *Reduction* der von F. Meier[3]) dargestellten *Homologen* der *o-Benzoylbenzoësäure*. Dieselben werden durch Zink und Salzsäure in Homologe des Benhydrylbenzoësäureanhydrids (Phenylphtalids), durch Zinkstaub und Ammoniak in Homologe der Benzylbenzoësäure verwandelt, während Natriumamalgam nur sehr langsam einwirkt, Jodwasserstoffsäure und Phosphor aber verkohlend wirken. Aus *p-Toluyl-o-benzoësäure* (*p-Toluolphtaloylsäure*), $C_6H_4(COC_6H_4CH_3)_{[1]}(COOH)_{[2]}$, welche nach Friedel und Crafts dargestellt war, wurde derart einerseits *p-Tolylphtalid*, C_6H_4=[–CH(C_6H_4–CH_3)–O–CO–], erhalten, welches in langen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 129° krystallisirt, sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, nicht in Ammoniak, langsam in warmer Kalilauge löst, andererseits *p-Methyl-o-benzylbenzoësäure*, CH_3–C_6H_4–CH_2–C_6H_4–CO_2H. Bei Darstellung dieser letzteren (mit Zinkstaub und Ammoniak) entsteht ebenfalls Tolylphtalid als Zwischenproduct, und da dieses in Wasser unlöslich ist, so darf das Ammoniak nicht zu verdünnt angewendet werden. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 133,5 bis 134°, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, kaum in Wasser. Das *Ammoniumsalz* bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nädelchen, das *Baryumsalz* leicht lösliche, wasserfreie Blättchen. — *m-Xylolphtaloylsäure* liefert ebenso (in alkoholischer Lösung) *m-Xylylphtalid*, C_6H_4=[–CH($C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$)–O–CO–], bei 83,5 bis 84° schmelzende Nadeln, die sich in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen lösen, und *m-Dimethyl-o-benzylbenzoësäure*, $(CH_3)_2$–C_6H_3–CH_2–C_6H_4–CO_2H. Diese krystallisirt aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzpunkt 157 bis 158°. Das *Ammoniumsalz*, seidenglänzende Blättchen, ist in Wasser leicht, das *Baryumsalz* nur wenig löslich; letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen mit 1 Mol. Wasser. *Mesitylphtalid*, C_6H_4=[–CH($C_6H_2(CH_3)_3$)–O–CO–], aus *Mesitylen-*

---

[1]) Ann. Chem. 234, 234. — [2]) Dieser JB.: Chinone (weiter unten). — [3]) JB. f. 1882, 980.

phtaloylsäure[1]) bildet kurze, dicke Nadeln vom Schmelzpunkt 163 bis 164°; *1, 3, 5-Trimethyl-o-benzylbenzoësäure* (aus derselben Säure) krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen und schmilzt bei 221°. *Pseudocumylphtalid*, Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°, und *1, 2, 4-Trimethyl-o-benzylbenzoësäure*, bei 184 bis 186° schmelzende Nädelchen werden auf gleiche Art aus *Pseudocumolphtaloylsäure* erhalten. — Die Phtaloylsäuren liefern beim Erhitzen mit Zinkstaub direct *Anthracen* und dessen Homologe. Aus Toluolphtaloylsäure wird *β-Methylanthracen* erhalten vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, schwer löslich in Alkohol; die in rothen Nadeln krystallisirende *Pikrinsäureverbindung* schmilzt bei 93°; aus m-Xylolphtaloylsäure das *Dimethylanthracen*, $C_6H_4<{CH-_{[1]} \atop CH-_{[2]}}>C_6H_2(CH_3)_{[3]}CH_{3[5]}$, Blättchen vom Schmelzpunkt 202 bis 203°, die keine Pikrinsäureverbindung geben. Pseudocumolphtaloylsäure liefert ein *Trimethylanthracen*, $C_6H_4<{CH_{[1]} \atop CH_{[2]}}>C_6H(CH_3)_{[3]}CH_{3[4]}CH_{3[6]}$, welches in Alkohol löslicher ist als die vorhergehenden und bei 243° schmilzt. — Die Homologen der o-Benzoylbenzoësäure verhalten sich auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (10 Minuten auf 140 bis 160 bis 180°) wie diese selbst, d. h. sie liefern homologe Anthrachinone. Aus Toluolphtaloylsäure wird so das bei 175° schmelzende *β-Methylanthrachinon*[2]) erhalten, welches durch Zinkstaub in obiges *β*-Methylanthracen übergeführt wird; aus m-Xylolphtaloylsäure das *Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}C_6H_2(CH_3)_{[3]}CH_{3[5]}$ (in Alkohol und Benzol schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°); aus p-Xylolphtaloylsäure das *Dimethylanthrachinon*, $C_6H_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}>C_6H_2(CH_3)_{[3]}CH_{3[6]}$ (bei 118° schmelzende Nädelchen); aus Pseudocumolphtaloylsäure des *Trimethylanthrachinon*, $C_6H_4<{CO_{[1]} \atop CO_{[2]}}>C_6H(CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, CH_{3[6]})$, in Form langer, dünner Nadeln wom Schmelzpunkt 161°. Wird

[1]) Gresly und Meier, JB. f. 1882, 980. — [2]) E. Börnstein, JB. f. 1882, 793; Gresly glaubt, dass auch das Methylanthracen von Weiler und O. Fischer in dieselbe Reihe gehöre.

aber letztere Säure mit *rauchender* Schwefelsäure erhitzt, so entsteht *Dimethylanthrachinoncarbonsäure*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_2COOH$, Nädelchen vom Schmelzpunkt 239 bis 240°, die sich selbst in warmem Alkohol und Benzol schwer lösen. — Benzylbenzoësäure giebt, mit Schwefelsäure erwärmt, gleichfalls Anthrachinon und ebenso verhalten sich ihre Homologen.

C. Gräbe und Ph. Guye[1]) geben zur Darstellung von *Diphtalyl* folgende Vorschrift. 4 Thle. *Phtalid*, 7 bis 8 Thle. *Phtalsäureanhydrid* und 2 Thle. geschmolzenes und gepulvertes essigsaures Natron werden 10 Stunden lang in einem Kölbchen auf 260 bis 265° erhitzt, die erkaltete Masse zuerst mit heifsem Wasser, dann mit heifsem Alkohol ausgezogen (welcher Phtalid und ein zweites in geringer Menge gebildetes Condensationsproduct löst), das in bräunlichgelben Nadeln zurückbleibende Diphtalyl aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist 55 Proc. der theoretischen. *Thiophtalsäureanhydrid* condensirt sich mit Phtalid viel leichter als Phtalsäureanhydrid; schon bei 100° tritt Schwefelwasserstoff auf und bei 216 bis 218° (bei welcher Temperatur Phtalsäureanhydrid noch nicht auf Phtalid reagirt) wird reichlich Diphtalyl erhalten. Dies spricht dafür, dafs die Bildung des Schwefelwasserstoffs eine directe ist und dem Thiophtalsäureanhydrid die Formel $C_6H_4=(-CO-O-CS-)$ zukommt: $C_6H_4=(-CO-O-CS-) + C_6H_4=(-CO-O-CH_2) = C_6H_4=[-CO-O-C-][-C-O-CO-]=C_6H_4 + H_2S$. Als Darstellungsmethode eignet sich diese Reaction indessen nicht. Zur Gewinnung von *Mononitrodiphtalyl*, $C_{16}H_7(NO_2)O_4$, werden 2 Thle. Nitrophtalid[2]) mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat sieben bis acht Stunden lang auf 230° erwärmt, die Masse mit Wasser und mit Alkohol extrahirt, welcher jedoch etwas Nitrodiphtalyl löst. Dieses ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als Diphtalyl, aus warmem Eisessig krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die bei 240° dunkler werden und bei 270° schmelzen. Es vereinigt sich mit 2 At. Brom zu einer aus Alkohol krystallisirbaren, gegen 210° sich zersetzenden Verbindung. Wie vermittelst substituirten Phtalids,

---

[1]) Ann. Chem. 233, 241. — [2]) Hönig, JB. f. 1885, 1491.

so lassen sich substituirte Diphtalyle auch mittelst substituirter Phtalsäure darstellen. *Oxydiphtalyl*, $C_{16}H_7(OH)O_4$, wurde wie Diphtalyl vermittelst β-Oxyphtalsäure gewonnen. Es krystallisirt aus Eisessig in röthlichbraunen Nädelchen, welche bei 374° ohne zu schmelzen sich zu zersetzen anfangen. *Tetrachlordiphtalyl*, $C_{16}H_4Cl_4O_4$, konnte nur aus Tetrachlorphtalid (2 Thle.) und Phtalsäureanhydrid (1 Thl.) (am besten ohne Natriumacetat) erhalten werden, nicht aber mittelst Tetrachlorphtalsäure. Man erhält das Gemenge vier Stunden in schwachem Sieden, zieht mit heifsem Eisessig aus, löst den Rückstand in siedendem Phenol und setzt verdünnten Alkohol zu, wodurch die Verbindung als bräunliches Pulver gefällt wird. Der von Gräbe und Schmalzigaug[1]) aus Diphtalyllactonsäure durch Ammoniak erhaltene Körper $C_{16}H_9NO_3$, welcher als Diphtalyl angesehen werden kann, in welchem 1 At. O durch NH ersetzt ist, und demgemäfs *Diphtalylimid* (*Diphtalimid*) genannt wird, kann ebenfalls durch Condensation erhalten werden und zwar auf drei Arten: 1. Aus Phtalsäureanhydrid und *Phtalimidin* durch sieben- bis achtstündiges Erhitzen mit Natriumacetat auf 220 bis 230°: $C_8H_4O_3 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Hierbei tritt als Nebenproduct Diphtalyl auf. 2. Reiner durch eben solches Erwärmen von *Phtalimid* (2,5 g) mit Phtalimidin (2,2 g) und Natriumacetat (1,5 g): $C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + NH_3$. Das Product wird mit heissem Wasser und kochendem Alkohol extrahirt, sodann aus siedendem Eisessig krystallisirt. 3. Aus *Phtalid* und Phtalimid durch mehrstündiges gelindes Sieden: $C_8H_6O_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Das Diphtalimid bildet gelbliche Nadeln (die Farbe rührt wohl von einer Verunreinigung her, liefs sich jedoch nicht entfernen), die erst oberhalb 374° schmelzen; es löst sich leicht in Natronlauge mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung als thonerdeähnlicher Niederschlag gefällt. Seine Constitutionsformel hängt von der Lösung der Frage ab, ob dem Phtalimid die Formel C_6H_4=[–CO–NH –CO–] oder C_6H_4=[C(NH)–O–CO–] zukommt.

---

[1]) JB. f. 1885, 1647.

J. Messinger[1]) behandelte eine alkalische Lösung von *Benzylidencollidindicarbonsäure*[2]), $C_5N(CH_3)_2(CH{=}CH{-}C_6H_5)(COOH)_2$, mit unterchloriger Säure, welche nach Lauch[3]) aus Chlorkalklösung und Borsäure bereitet wurde, und erhielt hierbei einen mikrokrystallinischen Körper, der durch verdünnte Salzsäure in eine krystallinische Substanz $C_{17}H_{13}NO_4 . 2H_2O$ übergeführt wurde. Er betrachtet den ersteren Körper als ein in der Seitenkette hydroxylirtes Pyridinderivat[4]).

W. Kues und C. Paal[5]) haben das bei der Darstellung der β-Benzoylisobernsteinsäure[6]) sich bildende krystallinische Nebenproduct als einen Diketonsäureäther, den sog. *Diphenacylmalonsäureäther*[7]), $(C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-})_2C(CO_2C_2H_5)_2$, erkannt und erklären dessen Bildung durch eine theilweise Umsetzung des Natriummalonsäureäthers in Dinatriummalonsäureäther und Malonsäureäther und Einwirkung von 2 Mol. Bromacetophenon auf ersteren. Das rohe, von einem Oele durchtränkte Nebenproduct wird zur Entfernung des Oeles mit Alkohol behandelt, dann in heifsem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroïn in grofsen Krystallen abgeschieden, welche man nochmals aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Der Aether — grofse, wasserhelle, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 118 bis 119° — ist leicht löslich in Wasser, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Er destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Phenylhydrazin reagirt darauf erst in der Wärme und ohne Bildung eines krystallisirten Productes. Hydroxylamin sowie wässerige Alkalien sind ohne Einwirkung. Werden heifse alkoholische Lösungen des Aethers und von Kalihydrat vermischt, so scheidet sich sofort das *Kaliumsalz* der *Diphenacylmalonsäure* in Nadeln ab, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Ansäuern der Lösung und Ausziehen mit Aether wird die Diphenacylmalonsäure als bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht lös-

---

[1]) Ber. 1886, 196. — [2]) JB. f. 1885, 1352. — [3]) JB. f. 1885, 581. — [4]) Vgl. Erlenmeyer und Rosenhek, daselbst 990. — [5]) Ber. 1886, 3144. — [6]) JB. f. 1885, 1546. — [7]) Städel giebt der Gruppe $C_6H_5COCH_2$ den Namen „Phenacyl" (JB. f. 1883, 982).

lich, schwer in Wasser, nicht in Benzol und Ligroïn. Aus Eisessig krystallisirt sie beim Verdunsten in fast farblosen, grofsen Prismen. Sie schmilzt bei 134° unter Zerfall in Kohlensäure und Diphenacylessigsäure. Das *Silbersalz* ist ein weifser, in heifsem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung von *Diphenacylessigsäure*, $(C_6H_5COCH_2)_2CH-COOH$, wird Diphenacylmalonsäure so lange geschmolzen, als noch Kohlensäure entweicht, die glasartig erstarrende Masse in siedendem Benzol gelöst und mit etwas heifsem Ligroïn versetzt. So wird sie in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 133° erhalten, die sich in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol leicht lösen. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{15}O_4Na$, krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Nadeln. Es wird, ebenso wie das Kaliumsalz, aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Alkali in öligen Tröpfchen gefällt, die sich bald in feine Nadeln verwandeln. Mit *Phenylhydrazin* verbindet sich Diphenacylessigsäure zu einem Körper $C_{30}H_{26}N_4O$ ($= C_{18}H_{16}O_4 + 2\,C_6H_5N_2H_3 - 3\,H_2O$), welcher aus absolutem Alkohol in weifsen, kugelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 164 bis 166° krystallisirt. Bezüglich seiner (wahrscheinlichen) Constitutionsformel vergl. die Abhandlung.

A. Vesterberg[1]) machte eine weitere[2]) Mittheilung über die *Pimarsäuren*, insbesondere über die *Dextropimarsäure*, von welcher man etwa $1^1/_2$ bis 2 Proc. des Harzes gewinnt. Dieselbe ist auch in heifsem Petroleumäther ziemlich schwer löslich. Charakteristisch für sie ist, dafs ihre ätherische Lösung beim Schütteln mit einem Tropfen Ammoniak feine Nadeln des Ammoniumsalzes abscheidet. Die durch freiwilliges Verdunsten einer ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle der Säure gehören nach W. C. Brögger wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. $a : b : c = 0{,}70564 : 1 : 1{,}89365$. Beobachtete Formen: $c = 0P$ (001); $a = \infty\bar{P}\infty$ (100); $m = \infty\acute{P}$ (110); $d = \check{P}\infty$ (011); $x = \bar{P}\infty$ (101). Winkel $m : a = 35^0\,12{,}5'$; $d : d = 55^0\,42'$. Die

---

[1]) Ber. 1886, 2167. — [2]) JB. f. 1885, 1563.

Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und linealartig ausgezogen nach der *a*-Axe. Ebene der optischen Axen parallel *a*, die spitze Bisectrix parallel der *c*-Axe. Axenwinkel in Luft $2E = 76^0 48'$ (Li); $76^0 36'$ (Tl). Dispersion also sehr klein; positiv. Das *Kaliumsalz*, $C_{20}H_{29}O_2K$, scheidet sich beim Erkalten seiner Lösung in äufserst feinen, biegsamen Nadeln aus, wodurch die ganze Masse seifenartig wird. Das *Natriumsalz*, $C_{20}H_{29}O_2Na$, krystallisirt aus 80 procentigem Weingeist in feinen Nadeln, die $5H_2O$ enthalten. Denselben Wassergehalt besitzen wahrscheinlich die aus Wasser erhaltenen perlglänzenden Blättchen. Die Lösung wird durch Natronlauge, sowie Chlornatrium gefällt und durch viel Wasser zersetzt, ähnelt also der Seife. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus einer, unter Alkoholzusatz hergestellten Lösung der Säure in heifsem wässerigem Ammoniak beim Erkalten in langen, feinen Nadeln aus. Es ist sehr unbeständig, verliert an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Das *Silbersalz* fällt aus einer 2 procentigen Lösung des Natriumsalzes in 70 procentigem Weingeist durch eine gleiche Lösung von Silbernitrat als voluminöser, amorpher Niederschlag, der sich bald in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl verwandelt. Die folgenden Salze werden analog dem Silbersalz vermittelst der entsprechenden Acetate dargestellt. Das *Baryumsalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba . 9H_2O$, zeigt feine, biegsame Nadeln, ebenso das *Calciumsalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca . H_2O$. Das *Bleisalz*, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$, bildet kleine Nadeln [1]). Die Alkalisalze lösen sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem, die übrigen Salze lösen sich in Wasser nicht, in Alkohol wenig oder gar nicht. In Aether sind alle so gut wie unlöslich. Der *Aethyläther*, $C_{20}H_{29}O_2(C_2H_5)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 52^0 [1]). Er wird durch eintägiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100^0 nicht verändert, auch nicht durch einige Minuten währendes Kochen mit alkoholischem Kali. Der wie der Aethyläther gewonnene *Methyläther*, $C_{20}H_{29}O_2(CH_3)$, gleicht jenem und

---

[1]) Hiernach ist die frühere Angabe zu berichtigen.

schmilzt bei 69°. Das *Chlorid*, $C_{20}H_{29}OCl$, wird durch Zusatz von Phosphorchlorid (1 Mol.) zu der in Schwefelkohlenstoff gelösten Säure, Abdestilliren des letzteren nach vollendeter Gasentwickelung, Abkühlen des Rückstandes und Abpressen des Auskrystallisirten als eine, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse gewonnen, die bei 64 bis 66° schmilzt und in den üblichen Medien sehr leicht löslich ist. Die *Dextropimarsäure* kann im Vacuum fast unverändert destillirt werden. Verdünnte Mineralsäuren wirken in alkoholischer Lösung nicht merklich auf sie ein, dagegen wird sie durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff ohne Kühlung (beim Abkühlen scheidet sich viel unveränderte Säure aus) in eine *isomere* Modification (*Sylvinsäure*?) übergeführt, welche in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, unscharf (bei 135 bis 150°) schmilzt und ein amorphes Natriumsalz, ein krystallisirbares Ammonium- und Bleisalz giebt. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam nimmt Dextropimarsäure (in alkoholischer Lösung) keinen Wasserstoff auf, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) und amorphem Phosphor wurde sie in ein *Kolofendihydrür*, $C_{20}H_{34}$, verwandelt. Dasselbe ist zähflüssig, erstarrt nicht bei Abkühlung, destillirt gröfstenteils bei 320 bis 330° (uncorr.) und wird von kochender Salpetersäure (1,45) kaum angegriffen [1]).

Nach L. Gresly [2]) reagirt *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf *Phtalide* ebenso wie auf Phtalsäureanhydrid. Wie hierbei aus letzterer o-Benzoylbenzoësäure entsteht, so aus *Phenylphtalid* (Benzhydrylbenzoësäureanhydrid), $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)-O-CO-]$, *Triphenylmethancarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_5)_2, -COOH]$, welche identisch ist mit der von Baeyer [3]) aus Phtalophenon erhaltenen (Schmelzpunkt 155 bis 157°). Ebenso wird aus p-Tolylphtalid *p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure*, $C_6H_4=[-CH(C_6H_5, C_6H_4-CH_3), -COOH]$, erhalten, welche bei 154 bis 155° schmelzende Nadeln bildet. Ihr *Baryumsalz*, $[(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba]_2 . 5H_2O$ (aus Alkohol), ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

---

[1]) Vgl. Liebermann, JB. f. 1884, 1451; Haller, JB. f. 1885, 1562. — [2]) Ann. Chem. 234, 241. — [3]) JB. f. 1879, 537 f.

Sulfosäuren der Fettreihe.

Die Abhandlung von A. Monari[1]), die Darstellung neuer *Sulfosäuren* durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf gechlorte und gebromte Derivate von *Kohlenwasserstoffen der Fettreihe* betreffend, ist auch in ein anderes Journal[2]) übergegangen.

H. Bassett[3]) hat eine neue Methode zur Darstellung von *Trichlormethylsulfochlorid* mitgetheilt. 100 g feingepulvertes chlorsaures Kali werden in einer Flasche mit einer Mischung von 200 ccm roher Salzsäure und 400 ccm Wasser übergossen, 50 ccm *Schwefelkohlenstoff* zugefügt und die Flasche im Freien in das Licht gestellt. Die Reaction beginnt nach einiger Zeit von selbst, die Flüssigkeit färbt sich gelb und es steigen Gasblasen vom Schwefelkohlenstoff auf. Wird die Reaction zu heftig, so mufs gekühlt werden. Ist das chlorsaure Kali ganz in der gelben Flüssigkeit gelöst, der Schwefelkohlenstoff vollständig in ein weifses Pulver, das Trichlormethansulfonchlorid, umgewandelt, so ist die Reaction beendet, was 3 bis 14 Tage in Anspruch nimmt. Das *Trichlormethansulfochlorid* wird von der sauren Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet. Das Product ist rein weifs, es hinterläfst beim Sublimiren fast keinen Rückstand.

A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie[4]) haben die Einwirkung von Salpetersäure auf die *Methyl*- und *Aethylamide* der *Aethylsulfosäure* studirt. Dieselben wurden dargestellt durch Oxydation von *Aethyldisulfid* mit Salpetersäure von 50 Proc. unter anfänglicher Abkühlung, Umwandlung in das Chlorid und Behandlung desselben in ätherischer Lösung mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von *Methyl*- resp. *Aethylamin* unter starker Abkühlung. Nach 24 stündiger Einwirkung wird schnell filtrirt und mit Aether extrahirt. Sämmtliche vier Amide sind farblose Flüssigkeiten von schwachem Geruch, die selbst in einer Kälte-

---

[1]) JB. f. 1885, 1564 ff. — [2]) Chem. Centr. 1886, 51 (Ausz.). — [3]) Chem. News 54, 79. — [4]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 5, 274.

mischung nicht fest werden. *Aethylsulfonmethylamid*, $C_2H_5-SO_2-N(CH_3)H$, siedet bei 276° C. und hat bei 15° C. das spec. Gewicht 1,216. *Aethylsulfondimethylamid*, $C_2H_5-SO_2-N(CH_3)_2$, siedet bei 240° C. und hat das spec. Gewicht 1,146 bei 15° C. *Aethylsulfonäthylamid*, $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)H$, siedet bei 272 bis 273° C. und hat ein spec. Gewicht von 1,154 bei 15° C. *Aethylsulfondiäthylamid*, $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)_2$, siedet bei 254° C. und hat bei 15° C. ein spec. Gewicht von 1,08. Die Oxydation dieser Amide wurde derart vollzogen, dafs sie in das fünffache Gewicht an Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,5 eingetropft, und die Lösung in das fünffache Volum Wasser gegossen wurde. Die Salpetersäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit dann mit Aether extrahirt. Aethylsulfonmethylamid ergab auf diese Weise *Aethylsulfonmethylnitramid*, $C_2H_5-SO_2N(CH_3)NO_2$, eine farblose, bei 11° C. fest werdende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt, in kaltem Wasser sich schwer, in heifsem Wasser leichter löst, mit Wasserdämpfen ohne merkliche Zersetzung destillirbar ist. Die Oxydation von Aethylsulfondimethylamid ergab eine relativ grofse Menge von *Mononitrodimethylamin*. Aethylsulfonäthylamid und Aethylsulfondiäthylamid ergaben beide bei der Oxydation mit Salpetersäure *Aethylsulfonäthylnitramid*, $C_2H_5-SO_2-N(C_2H_5)NO_2$, welches bei 15 bis 16° C. fest wird, bei 19 bis 20° C. schmilzt, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leichter löslich ist, und ohne bemerkenswerthe Zersetzung mit Wasserdämpfen destillirt werden kann. Demnach verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf die Methyl- und Aethylamide der Aethylsulfonsäure ganz analog wie bei den correspondirenden Verbindungen der *Phenylsulfosäure*, welche von T. van Romburgh[1]) schon früher studirt worden sind.

R. Andreasch[2]) beschrieb *Monochloressigsulfosäure* und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Zur Darstellung der Chloressigsulfonsäure wurde Chloressigsäure (25 g) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure am Rückflufskühler anfangs im Wasserbade, später im Paraffinbade auf 140 bis 150° C.

---

[1]) JB. f. 1884, 1326. — [2]) Monatsh. Chem. 7, 158 ff.

erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte. Das Product wurde in Wasser gegossen, die Salzsäure durch Eindampfen verjagt, und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen scheidet sich das *monochloressigsulfosaure Baryum* als blendend weifses, krystallinisches Pulver oder in lockeren Krusten ab. Dasselbe wird mit Schwefelsäure zerlegt und so die freie *Monochloressigsulfosäure*, $CHCl(-SO_3H,-COOH)$, erhalten. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer hygroskopischen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Krystallmasse. Das *Kaliumsalz*, $[CHCl(-SO_3K,-COOK)]_2.3H_2O$, ist durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Das *Ammoniumsalz*, $CHCl(-SO_3NH_4,-COONH_4)$, bildet farblose, zarte Nadeln. Das *Bleisalz* krystallisirt in wawellitförmigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen. Das *Silbersalz*, $[CHCl(-SO_3Ag,-COOAg)]_2.3H_2O$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten, bildet kleine prismatische Krystalle, die sich in der Wärme zersetzen. Chloressigsulfonsäure wird neben *Carbamidessigsulfosäure* auch bei der Oxydation von *Sulfhydantoïn* mit Kaliumchlorat und Salzsäure gebildet. Versuche, das Chlor in der Chloressigsulfonsäure durch den Ammoniakrest zu ersetzen, um zu einer *Monoamidoessigsulfosäure* zu gelangen, führten nicht zum Ziele. Beim Erhitzen von *essigsulfosaurem Baryum* mit *Brom* und Wasser im Rohre auf 120 bis 130°C. entsteht das *Baryumsalz* der *Dibrommethansulfosäure*, $(CHBr_2SO_3)_2Ba$, welches in dünnen, fettglänzenden Blättchen krystallisirt, in Alkohol sich leicht löst. Dagegen geht *p-propionsulfonsaures Baryum* mit Brom bei 120 bis 130°C. in das *saure Salz* über, welches flache Prismen bildet. *Monochlorbrommethansulfonsäure*, $CH-Cl-Br-SO_3H$, wird als *Baryumsalz* (glasglänzende, dünne, in kaltem Wasser leicht lösliche Tafeln) beim Erhitzen von Chloressigsulfonsaurem Baryt mit Brom im geschlossenen Rohre erhalten. Als Nebenproduct bei der Darstellung von Chloressigsulfonsäure wird *Monochlormethandisulfonsäure*, $CHCl(SO_3H)_2$, gewonnen. Dieselbe bildet einen farblosen Syrup, der im Vacuum zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Das *Baryumsalz* krystallisirt in dünnen, langen, seideglänzenden Nadeln; es wird in salzsaurer Lösung durch

Natriumamalgam zu *methandisulfosaurem Baryum* reducirt. Das *Silbersalz*, $CHCl(SO_3Ag)_2$, durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten, bildet blumenkohlartige, aus seideglänzenden Nadeln bestehende Aggregate.

J. W. James[1]) setzte Seine Untersuchung über *Taurinderivate*[2]) fort, hauptsächlich um die Constitution des *Trimethyltaurins* aufzuklären, um zu entscheiden, ob es als Methyläther des Dimethyltaurins oder als eine dem Betaïn analoge Verbindung aufzufassen sei. Beim Kochen mit Barytwasser wird Trimethyltaurin nach der Gleichung $C_2H_4\overline{N(CH_3)_3SO_2O} + H_2O = (CH_3)_3N + C_2H_4(OH)SO_2OH$ in Trimethylamin und *Isäthionsäure* zersetzt. Cyanamid wirkt nicht auf *Trimethyltaurin* ein, dagegen wird es durch starke Jodwasserstoffsäure tiefgreifend zersetzt. Aus diesem Verhalten mufs geschlossen werden, dafs das Trimethyltaurin eine von dem Taurin und seinen Derivaten mit Mono- und Diaminen verschiedene Constitution besitzt, dafs es vielmehr dem *Betaïn* analog zusammengesetzt ist, ihm also die Formel $C_2H_4{=}(-N(CH_3)_3-,-SO_2-){=}O$ zukommt. Derselbe berichtete ferner über die bei der Untersuchung der Einwirkung von *Ammoniak* auf *β-Monochloräthylsulfochlorid* erhaltenen Resultate. 30 g des Chlorids wurden in 300 g Aether gelöst und trockenes Ammoniakgas durchgeleitet. Das Product bestand aus einem Gemisch von Salmiak und *Aethansulfonimid*. Ersteres wurde durch Eindampfen der Lösung mit Silberoxyd entfernt. Das Aethansulfonimid (*Anhydrotaurin*), $C_2H_4{=}(-NH-SO_2-)$, ähnelt im Aussehen dem Gummi arabicum, schmilzt zwischen 45 und 50°, ist in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser kaum, in heifsem Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure wird es nicht in Taurin umgewandelt, auch beim Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt. Mit Salzsäure und Platinchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich aber in einer heifsen, concentrirten, wässerigen Lösung des Aethansulfonimids auf. Die

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 348; Chem. Soc. J. 49, 486. — [2]) JB. f. 1885, 1567.

erhaltene *Quecksilberverbindung* scheidet sich als amorpher, weifser, mit Aggregaten halbfester Kügelchen durchsetzter Niederschlag aus. In vollkommen reinem Zustande konnte die Quecksilberverbindung nicht erhalten werden, sie blieb stets mit mehr oder weniger, wahrscheinlich nur mechanisch mit niedergerissener Muttersubstanz gemischt. Zweifellos ist in derselben der Wasserstoff der Imidgruppe durch Quecksilber ersetzt, nach der Gleichung $2\,C_2H_4(-NH-SO_2-) + HgO = [C_2H_4=(-SO_2-N-)]_2Hg + H_2O$. Silberoxyd wird ebenfalls von der wässerigen Lösung des Aethansulfonimids gelöst und bildet eine analoge Verbindung. Das *Aethansulfonimid* correspondirt mit dem von Leymann[1]) aus β-Chloräthylsulfonchlorid und Anilin erhaltenen *Anhydrophenyltaurin*, $C_2H_4=(-N-C_6H_5,-SO_2)$, für welches James den Namen *Phenyläthansulfonimid* vorschlägt. Mit den beiden anderen, neben dem Anhydrophenyltaurin von Leymann erhaltenen Verbindungen ($ClC_2H_4-SO_2-NHC_6H_5$ und $NHC_6H_5-C_2H_4-SO_2 . NHC_6H_5$) correspondirende Körper zu erhalten, gelang James nicht.

Th. Rosenthal[2]) beschrieb die Darstellung von *β-Sulfopropionsäure* und ihrer *Salze*. Er erhielt dieselbe durch Kochen einer mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösung von *β-Jodpropionsäure* mit Ammoniumsulfit. Mittelst Aetzbaryt wurde die Säure in das *Baryumsalz* umgewandelt. Dasselbe ($C_2H_4=[-CO_2-, -SO_3-])Ba . 5\,H_2O$ krystallisirt in vierseitigen, farblosen Tafeln, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Die freie *Säure*, $C_2H_4=[-COOH, -SO_3H]$, aus dem Barytsalze durch quantitatives Ausfällen mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure zu grofsen, durchsichtigen Krystallen, ist in Wasser und ebenso in Alkohol sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_2H_4=[-COOK,-SO_3K] . H_2O$, bildet kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Prismen. Das *saure Kaliumsalz*, $C_2H_4=(-COOH,-SO_3K) . H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_2H_4=[-COONa, -SO_3Na] . H_2O$, ist undeutlich krystallinisch. Das

[1]) Ber. 1885, 869; in dem JB. f. 1885 aus Versehen nicht berücksichtigt (*F.*). — [2]) Ann. Chem. 233, 15.

Ammoniumsalz, $C_2H_4=[-COONH_4, -SO_3NH_4] . 4H_2O$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniumcarbonat erhalten, bildet eine strahlig krystallinische, ziemlich hygroskopische Masse. Das *saure Ammoniumsalz*, $C_2H_4=[-COOH, -SO_3NH_4]$, krystallisirt in kurzen Prismen. Das *Strontiumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Sr . 5H_2O$, aus der freien Säure mit Strontiumcarbonat gewonnen, bildet derbe Prismen. Das *Calciumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Ca . H_2O$, krystallisirt nicht so gut als das Strontium- und Baryumsalz. Das *Magnesiumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mg . 4H_2O$, krystallisirt in rosettenförmig vereinigten vierseitigen Prismen. Das *Zinksalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Zn . 4H_2O$, ist in Wasser äufserst leicht löslich und erstarrt im Vacuum nur zu einer krystallinischen Masse. Das *Mangansalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Mn . 4H_2O$, bildet eine farblose krystallinische Masse, das *Bleisalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Pb$, kleine, undeutliche, körnige Krystalle, das *Cadmiumsalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Cd . H_2O$, zu Krusten vereinte kleine Prismen, das *Kupfersalz*, $(C_2H_4=[-CO_2, -SO_3])Cu$, kleine, grüne Nadeln. Das *Silbersalz*, $(C_2H_4=[-COOAg, -SO_3Ag])_2 . H_2O$, zeigt in Wasser ziemlich leicht lösliche, sehr lichtbeständige, grofse Tafeln. Auch ein *saures Silbersalz* wurde erhalten. Von Salzen der *α-Sulfopropionsäure* wurden dargestellt: das *Kaliumsalz*, $CH_3-CH=[-COOK, -SO_3H] . H_2O$, zu Krusten vereinte körnige Krystalle; das *Ammoniumsalz*, $CH_3-CH=[-COONH_4, -SO_3NH_4] . H_2O$, schöne, spiefsige Prismen; das *Cadmiumsalz*, $(CH_3-CH=[-CO_2, -SO_3])Cd . 2H_2O$, kleine, undeutlich krystallinische, weifse Körner; das *Silbersalz*, $CH_3-CH=[-COOAg, -SO_3Ag]$, zu Rosetten vereinte kleine, nicht sehr lichtbeständige Nadeln. *β-Sulfopropionsäure-Diäthyläther*, $C_2H_4=[-COOC_2H_5, -SO_3C_2H_5]$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt, bildet ein wenig gefärbtes, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig lösliches Oel, das nicht unzersetzt destillirt. — Nascirender Wasserstoff reducirt *β-Sulfopropionylchlorid* zu *β-Thiomilchsäure* (*Thiohydracrylsäure*). Schliefslich wurde die Addition von Alkalidisulfiten an *Acrylsäure*, *Acroleïn* und *Allylalkohol* untersucht und dabei sowohl die Acrylsäure, wie auch das Acroleïn in *β-Sulfopropionsäure* umgewandelt.

97*

H. Jaeckel[1]) verwandelte Thiophenmonosulfosäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in *Thiophendisulfosäure* und führte diese mittelst der Merz'schen Synthese in *Dicyanthiophen* und *Thiophendicarbonsäure* über. Zu dem Ende wurde thiophenmonosulfosaures Blei (80 g) unter Umrühren mit rauchender Schwefelsäure (100 g) gemischt und die Masse, sobald die Entwickelung von schwefliger Säure begann, in Wasser gegossen. Die wässerige Lösung, mit Bleicarbonat gekocht, ergab das Bleisalz, welches mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz umgesetzt wurde. *Thiophendisulfosaures Kalium*, $C_4SH_2{=}(SO_3K)_2 . H_2O$, ist äufserst leicht löslich in Wasser und krystallisirt in farblosen Prismen. *Thiophendisulfosaures Natrium*, $C_4SH_2(SO_3Na)_2 . 3H_2O$, ebenfalls leicht löslich in Wasser, krystallisirt in strahlig gruppirten Nadeln. *Thiophendisulfosaures Baryum*, $C_4SH_2(SO_3)_2Ba . 3H_2O$, aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Baryumchlorid erhalten, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem Wasser und krystallisirt in Blättchen oder derben Prismen. *Thiophendisulfosäure*, $C_4SH_2(SO_3H)_2$ durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, ist stark hygroskopisch, weshalb sie nicht in krystallisirtem Zustande gewonnen wurde; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, von intensiv saurem Geschmack und saurer Reaction. *Thiophendisulfosaures Kupfer*, $C_4SH_2(SO_3)_2Cu . 4H_2O$, aus der freien Säure mittelst Kupfercarbonat, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Thiophendisulfosaures Silber*, $C_4SH_2(SO_3Ag)_2$, aus der freien Säure mittelst Silbercarbonat, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln. *Thiophendisulfochlorid*, $C_4SH_2(SO_2Cl)_2$, läfst sich aus dem Kaliumsalz mit Phosphorchlorid gewinnen; es krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, bei 77 bis 77,5° schmelzenden Nadeln. Durch Zerreiben mit festem Ammoniumcarbonat unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurde es in das *Amid*, $C_4SH_2(SO_2-NH_2)_2$, übergeführt, welches in flachen, derben Prismen vom Schmelzpunkt 211,5° krystallisirt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich. *Dicyanthiophen*,

---

[1]) Ber. 1886, 184 ff. und 1066.

$C_4SH_2(CN)_2$, durch Destillation des Kaliumsalzes mit Cyankalium erhalten, zeigt weifse, geruchlose, bei 92 bis 92,5° schmelzende Krystalle. Dasselbe wird durch alkoholisches Kali zu *Thiophendicarbonsäure*, $C_4SH_2(COOH)_2$, verseift. Zur Trennung von der stets beigemengten *Thiophonmonosulfosäure* wird die rohe Säure im Luftbade auf 150° C. erhitzt, wobei die Monosäure fortsublimirt. Die Thiophendicarbonsäure bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heifsem Wasser und Aether, schmilzt noch nicht bei 300° und sublimirt theilweise. *Thiophendicarbonsaures Silber*, $C_4SH_2(COOAg)_2$, durch Lösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhalten bildet weifse Flocken. Das *Baryumsalz*, $C_4SH_2(CO_2)_2Ba . H_2O$, wurde nur undeutlich krystallinisch gewonnen, es ist schwer löslich in Wasser. Das *Calciumsalz*, $C_4SH_2(CO_2)_2Ca . 3H_2O$, ähnelt dem Baryumsalz. Der *Dimethyläther*, $C_4SH_2(COOCH_3)_2$, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisirt in bei 145 bis 145,5° schmelzenden monoklinen Prismen. Der *Diäthyläther*, $C_4SH_2(COOC_2H_5)_2$, bildet lange, bei 46 bis 47° schmelzende Nadeln. Das *Chlorid*, $C_4SH_2(COCl)_2$ und das *Amid*, $C_4SH_2(CONH_2)_2$, liefsen sich bis jetzt nicht in reinem Zustande gewinnen. Die Constitution der Thiophendicarbonsäure anlangend, scheinen die beiden Carboxyle in der Parastellung zu einander zu stehen. Folgendes Schema: COOH–C≡(=HC–HC=, –S–) ≡C–COOH, würde demnach die Constitution der *Thiophendicarbonsäure* ausdrücken. Ob bei der Sulfurirung von Thiophensulfosäure auch vielleicht *zwei Isomere* entstehen, müssen weitere Versuche erst feststellen.

F. Muhlert[1]) stellte *Methylthiophensulfosäure* und Derivate dar. 10 g *Acetomethylthiënon* wurden auf 100° erwärmt, dann 15 g rauchende Schwefelsäure zugegeben und weiter erhitzt, bis starker Geruch nach schwefliger Säure eintrat. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die gebildete Essigsäure abdestillirt und der Rückstand mit Bleicarbonat neutralisirt. Das *methylthiophensulfosaure Blei*, $(C_4H_2S{-}CH_3{-}SO_3)_2Pb$, liefs sich derart als ein in Wasser

[1]) Ber. 1886, 1620 ff.

sehr leicht lösliches Pulver erhalten. Die freie *Säure*, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet einen dicken, an der Luft sich roth färbenden Syrup, der auch in der Kälte nicht erstarrt. Das *Kaliumsalz* zeigt unscheinbare, weiſse Warzen, das *Zinksalz* kleine, farblose Spieſse. *α-Methylthiophensulfochlorid*, durch Verreiben des Kaliumsalzes (5 g) mit Phosphorchlorid (5 g) erhalten, ist ein noch nicht bei —10° fest werdendes Oel. *Methylthiophensulfamid*, in bekannter Weise mit Ammoniumcarbonat gewonnen, bildet warzenförmige, zwischen 78 bis 80° schmelzende Krystalle.

Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

J. Rosenberg[1]) stellte *Anhydride aromatischer Sulfosäuren* dar. *p-Dibrombenzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_3-Br_2-SO_2)_2O$, wurde erhalten, indem Er geschmolzene Pyroschwefelsäure (6,5 ccm) in geschmolzenes Dibrombenzol (2 g) einflieſsen lieſs. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser oder auf Eis gegossen, wobei sich das Anhydrid als weiſser, amorpher Niederschlag abschied. Dasselbe löst sich in Aether, Alkohol, Benzol selbst beim Kochen nur in geringer Menge. Durch siedendes Wasser wird es nur sehr schwach, durch kochende Alkalien leichter in die Sulfosäure resp. deren Salze übergeführt. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. *Dibrombenzolmonosulfosäurechlorid*, $C_6H_3(Br_2, SO_2Cl)$, durch Einwirkung von Phosphorchlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid auf das Anhydrid erhalten, krystallisirt aus Aether in prachtvollen, bei 71° C. schmelzenden Tafeln. *Tribrombenzolsulfosäureanhydrid*, $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O$, wurde ganz in der gleichen Weise gewonnen wie das Dibrombenzolsulfosäureanhydrid, es bildet ebenfalls einen amorphen, weiſsen Niederschlag. Eigenschaften und Verhalten gegen Lösungsmittel sind ganz dieselben wie beim Dibrombenzolsulfosäureanhydrid. *Tribrombenzolmono-*

---

[1]) Ber. 1886, 652.

sulfochlorid, $C_6H_2(Br_3, SO_2Cl)$, in ganz analoger Weise aus dem Anhydrid erhalten, schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei 81° C. Es erhellt hieraus, wie leicht die Anhydride der gebromten Sulfosäuren auch in der Benzolreihe zu erhalten sind. Da dieselben so leicht in die correspondirenden Sulfochloride übergeführt werden, so bietet diese Reaction eine bequeme allgemeine Darstellungsmethode der *gebromten Sulfosäuren.* Die Anhydride sind mikrokrystallinisch in der Benzolreihe, gut krystallisirt in der Thiophenreihe. Diejenigen der letzteren Gruppe sind etwas leichter löslich in Aether, Alkohol, Benzol, dagegen bedeutend schwieriger durch Alkalien in die betreffenden Salze überzuführen, als in der Benzolreihe.

J. Wagner[1]) machte eine Mittheilung über die Bildung von *Sulfaminsäuren* der *aromatischen Reihe.* Bei Versuchen, *Pyridinsulfosäuren* mit Hülfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers bezw. des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer, bei 155° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_5H_5NSO_3$ führte. Durch Wasser und Alkohol wird er unter Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure resp. Aethylschwefelsäure leicht zersetzt. Der Körper wurde vorläufig als *Anhydropyridinschwefelsäure* bezeichnet. Er löst sich leicht in Anilin, aus der Lösung scheidet Aether *phenylsulfaminsaures Anilin* in krystallinischen, bei 192° schmelzenden Blättchen aus. Beim Kochen der Anilinlösung des phenylsulfaminsauren Anilins scheidet sich Anilinsulfat ab und aus dem Filtrat fällt Aether einen Körper von der Formel $C_{18}H_{19}N_3S_2O_5$ aus, der wahrscheinlich *phenylamidosulfurylphenylsulfaminsaures Anilin* ist. Die alkoholische Lösung des phenylsulfaminsauren Anilins giebt mit Natriumäthylat einen Niederschlag, der sich als *phenylsulfaminsaures Natrium*, $C_6H_5NHSO_3Na$, erwies. Die Einwirkung anderer primärer und secundärer Amine sowie des Ammoniaks auf *Anhydropyridinschwefelsäure* verläuft in analoger Weise wie beim Anilin. Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe und ihre Salze entstehen auch bei der Einwirkung von *Chlorsulfonsäure-*

[1]) Ber. 1886, 1157.

äther auf *aromatische Amine.* Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

R. Otto[1]) berichtete über von H. Engelhardt angestellte Versuche, die etwaigen Gesetzmäfsigkeiten bei Einwirkung von aromatischen *sulfinsauren Alkalisalzen* auf die gleichen *Salze dihalogensubstituirter Fettsäuren der aliphatischen Reihe* zu ermitteln. Läfst man *benzolsulfinsaures Natrium* (2 Mol.) auf *dichloressigsaures Natrium* (1 Mol.) in wässeriger Lösung unter gewöhnlichem Drucke bei Wasserbadwärme reagiren, so bleibt das eine Molekül des ersteren Salzes aufser Reaction; man erhält nach der Gleichung $CHCl_2{-}COONa + C_6H_5SO_2Na + H_2O = CH_2Cl{-}SO_2{-}C_6H_5 + NaCl + CO_3HNa$ *Methylenchlorphenylsulfon.* Aehnlich wirken *Dichloressigsäure* und *p-Toluolsulfinsäure* unter gleichen Bedingungen auf einander ein. Entgegen den Angaben von Michael und Palmer[2]) fand Otto, dafs beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von *jodirtem Methylphenylsulfon* und *benzolsulfinsaurem Natrium* kein *Methylphenylsulfon* gebildet wird, dafs sich aber *Jodmethylphenylsulfon*, übereinstimmend mit der Angabe jener Forscher, leicht und glatt durch Behandeln mit Natriumäthylat in *Methylphenylsulfon* verwandeln läfst. Bei der Einwirkung von *benzolsulfinsaurem Natrium* auf *α-dichlorpropionsaures Natrium* in wäfseriger Lösung wurden stets gewisse Mengen des schon früher von R. Otto und H. Damköhler[3]) dargestellten *Aethylendiphenylsulfons* erhalten. Da in der α-Dichlorpropionsäure die Chloratome unzweifelhaft mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, in dem Aethylendiphenylsulfon dagegen jedes der beiden Kohlenstoffatome mit einem der beiden Phenylsulfonradikale vereinigt angenommen werden mufs, so liegt hier ein interessanter Fall von molekularer Umlagerung vor, dem die Gleichung $CH_3{-}CCl_2{-}COOH + 2\,C_6H_5{-}SO_2Na = 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5{-}SO_2{-}CH_2{-}CH_2{-}SO_2{-}C_6H_5$ Ausdruck giebt. Die Versuche sollen von H. Engelhardt fortgesetzt werden.

R. Otto und A. Rössing[4]) studirten das Verhalten *aromatischer Sulfinsäureester* gegen *Oxydationsmittel* und ihre Um-

[1]) Ber. 1886, 1835. — [2]) JB. f. 1884, 1332. — [3]) JB. f. 1885, 1314. — [4]) Ber. 1886, 1224.

wandlung in *Sulfonsäureester*. *Benzolsulfinsäure-Aethyläther* (7,8 g) wurde in dem 20fachen Volum Eisessig gelöst und nach und nach unter Umschütteln mit einer heifs gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat (4,8 g) in 25procentiger Essigsäure versetzt, die schwachrothe Flüssigkeit mit Alkohol entfärbt, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliefs ein schwach gelbgefärbtes Oel von schwach weinartigem Geruch, welches als *Benzolsulfosäure-Aethyläther* identificirt wurde. In gleicher Weise wurde *p-Toluolsulfinsäure-Aethyläther* durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in *p-Toluolsulfosäure-Aethyläther* übergeführt. Danach unterliegt es keinem Zweifel, dafs die Ester aromatischer Sulfinsäuren, im Gegensatze zu den isomeren Sulfonen, sich auf dem Wege der Oxydation leicht und glatt in Sulfonsäureester umwandeln lassen. Dieselben[1]) untersuchten auch die Producte der *Verseifung* von *Thiosulfonsäureestern*. Sie wiesen nach, dafs bei der Verseifung von *Thiobenzolsulfosäure-Phenyläther* (*Benzoldisulfoxyd*) mit Aetzkali resp. Barythydrat aufser geringen Mengen von *Thiophenol* nur *Phenyldisulfid* und benzolsulfinsaures Salz, aber kein benzolsulfonsaures Salz entstehen, und dafs die Reaction sich gemäfs der Gleichung $3(C_6H_5SO_2-C_6H_5)S + H_2O = 4C_6H_6SO_2 + (C_6H_5)_2=S_2$ vollzieht. Wahrscheinlich verläuft der Procefs in zwei Phasen nach den Gleichungen I. $2(C_6H_5-SO_2-C_6H_5)S + 2H_2O = 3C_6H_6-SO_2 + C_6H_5-SH$; II. $(C_6H_5-SO_2-C_6H_6)S + C_6H_5SH = C_6H_6-SO_2 + (C_6H_5)S_2$. *p-Thiotolylsulfosäure-Tolyläther* verhält sich bei der Verseifung der Benzolverbindung analog, er zerfällt in *p-Tolyldisulfid* und p-toluolsulfinsaures Salz nach der Gleichung $3(C_7H_7-SO_2-C_7H_7)S + 2H_2O = 4C_7H_8.SO_2 + (C_7H_7)_2S_2$. Sulfonsaures Salz entstand auch hier nicht. *Thiobenzolsulfosäure-Aethyläther* (*Aethylphenyldisulfoxyd*) gab bei der Verseifung *Aethyldisulfid* und benzolsulfinsaures Salz. Die Bildung von sulfonsaurem Salz war auch hier nicht nachzuweisen. *p-Thiotolylsulfosäure-Aethyläther* (*Aethyltolyldisulfoxyd*) wurde analog zu Aethyldisulfid und toluolsulfinsaures Salz verseift. Toluolsulfonsaures Salz war nicht nachzuweisen. Hier-

[1]) Ber. 1886, 1235.

nach darf man wohl annehmen, dafs bei der Verseifung die Ester von Thiosulfonsäuren primär nur in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt werden, und dafs die letzteren in geringem Grade eine weitere secundäre Zersetzung zu Sulfinsäuren und Mercaptanen erfahren. Diese Verseifung findet nur in Gegenwart von alkalischen Basen statt, Wasser allein verseift die Thioester nicht.

R. Otto[1]) berichtete über *Benzol-* und *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther*. Der erstere C_6H_5–SO_2–OC_6H_5 entsteht bei der Einwirkung von Phenolnatrium auf *Benzolsulfochlorid* in Benzollösung. Der Ester scheidet sich aus Alkohol in fettglänzenden Krystallen aus, die nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören [Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}6847:1:0{,}8576$; Combination a (100) $\infty\bar{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, p (110) ∞P, q (011) $\breve{P}\infty$; Spaltbarkeit nach a (100), optische Axenebene a (100)]. Der Schmelzpunkt liegt bei 34 bis 35°. *p-Toluolsulfosäure-Phenyläther*, C_7H_7–SO_2–OC_6H_5, in analoger Weise dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisirt in weifsen, stark glänzenden, bei 94 bis 95° schmelzenden Nadeln, welche nach Messungen von Köbig dem rhombischen Systeme angehören. [Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}2894 : 1 : 0{,}4759$; beobachtete Formen: a (100) $\infty P\infty$, b (010) $\infty P\infty$, p (110) ∞P, q (001) $P\infty$; optische Axenebene a (100) $\infty\bar{P}\infty$]. Die Krystallform des *p-toluolsulfosauren Kaliums* ist nach Köbig rhombisch, das Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}8639 : 1 : 3{,}2372$; beobachtete Formen p (110) ∞P, c (001) $0P$, q (011) $\breve{P}\infty$; Spaltbarkeit nach c (001) vollkommen, nach q (011) und a (100) deutlich; optische Axenebene a (100). Das *Chloranhydrid* der *p-Toluolsulfosäure* zeigt nach Messungen von Köbig asymmetrische Krystallform. Axenverhältnifs: $a:b:c = 0{,}7682 : 1 : 1{,}139$; beobachtete Winkel: $\alpha = 97^{0}24'$, $\beta = 117^{0}6'$, $\gamma = 84^{0}28'$; beobachtete Formen: b (010) $\infty\breve{P}\infty$, a (100) $\infty P\infty$, c (001) $0P$, p (110) ∞P_1, r ($0\bar{1}1$) ${}^1\breve{P}_1\infty$.

J. L. H. Abrahall[2]) stellte *Phenylsulfosäureanhydrid* dar durch 20stündiges Erhitzen eines Gemisches von Phenylsulfonchlorid

---

[1]) Ber. 1886, 1832. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 692.

mit phenylsulfonsaurem Silber in geringem Ueberschusse auf 160 bis 180° und Extraction des Products mit Chloroform. Das Phenylsulfonsäureanhydrid, $(C_6H_5SO_3)_2O$, bildet prismatische Krystalle, es ist äufserst zerfliefslich, nimmt an der Luft schnell Wasser auf, schmilzt bei 54°, zersetzt sich beim Erhitzen gröfstentheils und verbindet sich sofort mit Wasser, langsam mit Aether. Mit *Phenol* bildet es eine zähe Flüssigkeit, welche noch näher untersucht wird.

C. Willgerodt und P. Mohr[1]) erhielten *o-p-Dinitrobenzolsulfosäure* durch Oxydation von *α-Dinitrophenyldisulfid* mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure. Die Versuche, die Oxydation durch Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken, blieben resultatlos. Die o-p-Dinitrobenzolsulfosäure, $C_6H_3(NO_2)_2{-}SO_3H$, zerfliefst an der Luft, im Vacuum über Schwefelsäure erstarrt sie zu hellgelben, durchsichtigen Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten, sie schmilzt bei 106 bis 108° und verliert über 130° das Krystallwasser. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Beim Kochen mit Anilin geht sie in *Dinitrophenylanilin* über, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre entsteht Dinitroanilin, Kaliumsulfhydrat führt die Säure in Dinitrophenylmercaptan und Dinitrophenyldisulfid zurück. Das Kaliumsalz, $C_6H_3(NO_2)_2SO_3K$, krystallisirt in wasserfreien, hellgelben, durchsichtigen Platten, das *Natriumsalz*, $(+ H_2O)$, ist wie das Kaliumsalz in Wasser leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet hellgelbe, seidenglänzende Blättchen. Das *Baryumsalz*, $(+ H_2O)$, wird in hellgelben, durchsichtigen Tafeln, das *Calciumsalz*, $(+ 2H_2O)$, in grofsen, gelben, durchsichtigen Prismen erhalten. Das *Zinksalz*, $(+ 6H_2O)$, bildet hellgelbe Blättchen, das *Bleisalz*, $(+ 3H_2O)$, durchsichtige, hellgelbe Tafeln. Das *Sulfochlorid*, $C_6H_3(NO_2)_2SO_2Cl$, wird aus dem Kaliumsalz mittelst Phosphorchlorid in wasserhellen, säulenförmigen, bei 102° schmelzenden Krystallen gewonnen. Das *Sulfamid*, $C_6H_3(NO_2)SO_2NH_2$, durch Einleiten von trockenem

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 34, 113.

Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids entstanden, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 154° C. schmelzenden Nadeln.

C. Loring Jackson und J. F. Wing[1]) veröffentlichten eine neue Methode zur Darstellung von *Benzoltrisulfosäure*. *Benzol-m-disulfosaures Kalium* (5 Thle.) wird mit gewöhnlicher Schwefelsäure (6 Thln.) in einer Porcellanschale erhitzt. Mehr als 35 g des Salzes dürfen nicht auf einmal angewandt werden. Das Salz löst sich unter Aufbrausen in der Säure, dann verflüchtigt sich die Schwefelsäure. Wird die Masse teigartig und beginnt aufzuschwellen, ist die Reaction beendet. Das Product wird in Wasser gelöst, das Baryumsalz dargestellt und dieses in das Kaliumsalz verwandelt. Diese Bildung der Benzoltrisulfosäure ist der Gegenwart von saurem Kaliumsulfat zuzuschreiben. Auch Gegenwart von Aluminiumsulfat bewirkt Bildung des Trisulfonats. Das *Chlorid* der *Benzoltrisulfosäure* schmilzt bei 184°, das *Amid* bei 306°. Erhitzt man *benzoltrisulfosaures Kalium* mit 3 Mol. Kaliumcyanid, so verwandelt es sich in ein *Nitril*, welches bei der Verseifung *Trimesinsäure* liefert. Wenn bei diesem Procefs keine intramolekulare Umlagerung stattgefunden hat, so besitzt die *Benzoltrisulfosäure* demnach die symmetrische Constitution (1, 3, 5).

E. Serrant[2]) machte weitere[3]) Mittheilungen über die *antiseptischen* Eigenschaften der *o-Phenolsulfosäure* (Aseptol), $C_6H_4(OH)SO_2-OH$, welche er jetzt *Sozolsäure* nennt. Sie übertrifft in ihrer antiseptischen Wirkung die Carbol- und Salicylsäure. Während die Salicylsäure, innerlich genommen, beinahe unlöslich bleibt und somit durch Anhäufung im Körper unangenehme Nebenwirkungen hervorruft, wird die o-Phenolsulfosäure sowohl vollständig gelöst, als auch rasch und vollständig wieder aus dem Körper abgesondert. Vor der Carbolsäure verdient sie den Vorzug ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser in jedem Verhältnifs. Noch zu veröffentlichende Methoden gestatten die Herstellung der o-Phenolsulfosäure zu bedeutend niedrigerem Preise wie die der Carbolsäure. *Weifsgerbereien*, *Pergamentfabriken*,

---

1) Ber. 1886, 898. — 2) Compt. rend. 102, 1079. — 3) JB. f. 1885, 1596.

Leimsiedereien wandten sie schon mit Erfolg an, wo sie den doppelten Vortheil bot, die Producte zu conserviren und die unangenehmen Dünste zu verzehren. Besondere Berücksichtigung wird sie bei epidemischen Krankheiten verdienen durch die doppelte Eigenschaft, sowohl die Infectionskeime und organischen Zersetzungsproducte zu zerstören, als auch die Gase zu sättigen, welche die Ursachen der Infection, oder Träger ihrer Verbreitung sind.

R. Otto und A. Rössing[1]) berichteten über *Phenylsulfameisensäure-Aethyläther* (*Phenylthiokohlensäure-Aethyläther*). Derselbe wird erhalten durch Erhitzen von *Chlorkohlensäure-Aethyläther* mit Zinkphenylmercaptid in Benzollösung nach der Gleichung $2(ClCOOC_2H_5) + (C_6H_5)_2ZnS_2 = 2(C_6H_5{-}S{-}COOC_2H_5) + ZnCl_2$. Die von der harzigen braunen Chlorzinkmasse abgegossene Benzollösung wird fractionirt destillirt. Die ersten Antheile enthalten Thiophenol und Aethylphenylsulfid. Der bei 220 bis 270° siedende Antheil enthält den *Phenylsulfameisensäureäther*, welcher durch fractionirte Destillation daraus als gelbliche, unangenehm mercaptanähnlich riechende, das Licht stark brechende, bei 259 bis 261° siedende Flüssigkeit erhalten wird, die in Wasser untersinkt, sich darin nicht, wohl aber sich in Aether, Alkohol und Benzol löst. Bei der Verseifung durch fixe Alkalien (Kali, Natron) und durch Wasser wird der Phenylsulfameisensäureäther in Kohlensäure (resp. kohlensaures Salz) Aethylphenylsulfid, Phenylsulfhydrat und Alkohol gespalten. Ammoniak spaltet ihn in *Urethan* und Thiophenol. Bei der Oxydation mit *Kaliumpermanganat* in Eisessiglösung wurde ein Theil des Esters völlig oxydirt, der andere Theil nicht angegriffen. Weitere Versuche zur Ueberführung des Phenylsulfameisensäureäthers auf dem Wege der Oxydation in Phenylsulfonameisensäureäther und in Phenylsulfinsäureäther oder das diesem isomere Sulfon wurden nicht angestellt.

W. A. Noyes[2]) fand im weiteren Verlaufe Seiner[3]) Untersuchungen über die Oxydation *aromatischer Verbindungen* mit *Ferricyankalium*, dafs bei der Oxydation von *o-Toluolsulfamid*, nicht wie Remsen und Fahlberg[4]) angegeben, *Benzoësulfinid*,

[1]) Ber. 1886, 1227. — [2]) Am. Chem. J. 8, 176. — [3]) JB. f. 1885, 1600.
[4]) JB. f. 1879, 754 f.; f. 1880, 924 (Benzoylsulfinid).

sondern die Säure, deren Anhydrid das Benzoësulfinid ist, nämlich *o-Sulfaminbenzoësäure* gebildet wird. Die Oxydation wurde derart vorgenommen, daſs 3 g o-Toluolsulfamid mit 75 g Ferricyankalium, 30 g Kali und 300 ccm Wasser gekocht wurden. Die so erhaltene, durch das Baryumsalz noch gereinigte *o-Sulfaminbenzoësäure*, $C_6H_4-SO_2NH_2-COOH$, krystallisirt entweder in feinen Nadeln oder monoklinen Prismen, ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, besitzt einen angenehm sauren Geschmack, schmilzt, langsam erhitzt, bei 153 bis 155°, schnell erhitzt bei 165 bis 167°, was von einer theilweisen Umwandlung in Benzoësulfinid herrührt. *o-Sulfaminbenzoësaures Baryum*, $(SO_2NH_2-C_6H_4-COO)_2Ba . 9H_2O$, krystallisirt in dicken Nadeln, verliert beim Stehen über Chlorcalcium 7 Mol. Wasser, die beiden letzten erst bei 125° Beim Eindampfen einer Lösung des Salzes auf dem Wasserbade fällt ein Salz mit 2 Mol. Wasser aus. *Disilber-o-sulfaminbenzoat*, $SO_2NHAg-C_6H_4-COOAg$, entsteht beim Fällen einer warmen Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitrat, es krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättchen. *Monosilber-o-sulfaminbenzoat*, $SO_2NH_2-C_6H_4-COOAg$, wird beim Fällen einer mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Silbernitrat in kleinen, gefiederten Nadeln erhalten. Es ist in Wasser sehr viel leichter löslich als das Disilbersalz. Während bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat o-Benzoësulfinid und o-Sulfobenzoësäure in fast gleichen Mengen gebildet werden, so werden dieselben dagegen bei der Oxydation mit Ferricyankalium in nur sehr geringer Menge erhalten, das Hauptoxydationsproduct ist hier stets o-Sulfaminbenzoësäure.

K. Vallin[1]) beschrieb *Toluol-m-sulfosäure* und ihre Derivate. Nach von Pechmann[2]) wurde *p-Toluidin-m-sulfosäure* in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit absolutem Alkohol in die Toluol-m-sulfosäure, $C_7H_7SO_3H$, übergeführt, welche in feinen Nadeln oder dünnen Schüppchen krystallisirt. Das *Kaliumsalz*, $(+ \frac{1}{2} H_2O)$, bildet dünne Blättchen, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol; das *Natriumsalz*, $(+ H_2O)$, rechtwinkelige

---

[1]) Ber. 1886, 2952. — [2]) JB. f. 1874, 694 f.

Tafeln; das *Silbersalz* stark glänzende Prismen; das *Baryumsalz*, (+ H_2O), Warzen; das *Bleisalz*, (+ $2H_2O$), Warzen oder nadelförmige Krystalle; das *Magnesiumsalz*, (+ $8H_2O$), prachtvoll monokline Krystalle; das *Zinksalz*, (+ $6H_2O$), feine Nadeln; das *Cadmiumsalz*, (+ $6H_2O$), langgezogene glänzende Prismen; das *Mangansalz*, (+ $6H_2O$), feine, zu Büscheln vereinte Nadeln; das *Kupfersalz*, (+ $7H_2O$), langgezogene blaue Prismen; das *Chlorid*, $C_7H_7SO_2Cl$, ein nicht festwerdendes Oel; das *Amid*, $C_7H_7SO_2NH_2$, bei 107° schmelzende Blätter (aus Wasser) oder bei 108° schmelzende monokline Krystalle (aus Alkohol). Das *Sulfhydrat*, C_7H_7SH, siedet zwischen 195 bis 205°; es erstarrt nicht bei — 220°. Von Salzen der *o-* und *p-Säure* ist nachzutragen, dafs das *p-Natriumsalz* anstatt mit 3 Mol. Wasser entweder mit 2 Mol. Wasser in blätterigen Krystallmassen oder mit 4 Mol. Wasser in rectangulären Tafeln krystallisirt. Das *Baryumsalz* scheidet sich entweder wasserfrei oder mit 3 Mol. Wasser ab. *Toluol-p-sulfhydrat* schmilzt bei 43 bis 44° und siedet bei 194°. Das *o-Sulfhydrat* schmilzt bei 15° und siedet bei 193°.

J. Remsen und C. S. Palmer[1]) versuchten vergeblich, *Ester* des *Benzoyltoluolsulfamids* aus dem Silber, resp. Bleisalz und Jodäthyl darzustellen. Sie untersuchten daher die Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Methyl-*, *Aethyl-*, sowie *Phenyl-p-toluolsulfamid* und kamen auf diese Weise zu Derivaten des Benzoyltoluolsulfamids. *Methyl-p-toluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-NHCH_3$, entsteht beim Erhitzen von p-Toluolsulfochlorid mit einer 33 procentigen Methylaminlösung, es ist äufserst leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in rechtwinkeligen, bei 75° schmelzenden Tafeln. *Aethyl-p-toluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-NH(C_2H_5)$, in analoger Weise erhalten, bildet bei 58° C. schmelzende Tafeln. *Phenyl-p-toluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-NHC_6H_5$, ebenso aus Toluolsulfochlorid und Anilin gewonnen, schmilzt bei 103° *Benzoylmethyltoluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-N{=}(-CH_3,-C_7H_5O)$, entsteht beim Erhitzen von Methyl-p-toluolsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140° nach der Gleichung

$$C_7H_7-SO_2-NHCH_3 + C_6H_5COCl = C_7H_7-SO_2-N{=}(-CH_3,-C_7H_5O)$$

1) Am. Chem. J. 8, 235.

+ HCl. Es krystallisirt in anscheinend asymmetrischen, bei 58° C. schmelzenden Krystallen. *Benzoyläthyltoluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-N=(-C_2H_5, -C_7H_5O)$, in analoger Weise aus Aethyl-p-toluolsulfamid und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt schwerer wie die Methylverbindung. *Benzoylphenyltoluolsulfamid*, $C_7H_7-SO_2-N=(-C_6H_5, -C_7H_5O)$, krystallisirt aus Alkohol in viereckigen, bei 149° C. schmelzenden Tafeln. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und *Toluolsulfanilid* [1]).

E. A. Schneider [2]) untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *Hydrazintoluolsulfosäuren*. Beim Erhitzen von *p-Hydrazintoluol-o-sulfosäure* mit concentrirter Schwefelsäure konnte, trotzdem die Temperatur bis auf 170° gesteigert wurde, kein festes Einwirkungsproduct isolirt werden. Dagegen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf *p-Hydrazintoluol-m-sulfosäure* schon bei 80° ein unter Entweichen von schwefliger Säure. Die Masse wurde in Wasser gegossen und es fiel dabei ein hellrothes, amorphes Pulver nieder, welches in der Hitze in concentrirten Säuren und in verdünnten Alkalien löslich ist. Aus der Lösung in Säuren wird es durch Wasser, aus der in Alkalien durch Säuren gefällt. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers unterblieb. Beim Behandeln der braungelben Flüssigkeit, aus welcher die rothe Substanz abgeschieden war, mit Alkali im Ueberschufs wurde eine gelbe, flockige Substanz gefällt, welche sich als identisch erwies mit der basischen Substanz, welche Gallinek und v. Richter [3]) beim Erhitzen von *p-Tolylhydrazin* mit Schwefelsäure und Neutralisiren der sauren Lösung mit Natron erhielten.

P. Klason [4]) berichtete über *Toluoldisulfosäuren* aus *Toluol-m-sulfosäure*. Diese wurde nach v. Pechmann [5]) aus p-Toluidin-m-sulfosäure erhalten, indem dieselbe erst in die Diazoverbindung und diese durch Kochen mit Alkohol in Toluol-m-sulfosäure übergeführt wurde. *Toluol-m-sulfamid* setzt sich beim Verdunsten einer wässerigen Lösung als schwach gelb gefärbtes Oel ab,

---

[1]) JB. f. 1879, 754. — [2]) Ann. Chem. J. 8, 271. — [3]) JB. f. 1885, 1091. — [4]) Ber. 1886, 2887. — [5]) JB. f. 1874, 694.

aus Alkohol dagegen krystallisirt es in prachtvollen, bei 108° schmelzenden Krystallen von monoklinen Tafeln und Octaëdern. Die Toluol-m-sulfosäure wurde durch Erhitzen des wasserfreien Baryumsalzes mit dem 2½ fachen Gewichte an stark rauchender Schwefelsäure auf 140° in die *Disulfosäure* übergeführt. Aus dem Producte wurden die Chloride dargestellt, und diese in die Baryumsalze übergeführt. Die Lösung enthielt zwei verschiedene Baryumsalze. Erste *Toluoldisulfosäure*: *Baryumsalz*, $C_7H_6S_2O_6Ba . H_2O$, scheidet sich zuerst beim Eindampfen der Lösung der Baryumsalze ab, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver, in kaltem und heifsem Wasser gleich löslich. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_6S_2O_6K_2 . H_2O$, bildet spitzige, in Wasser ziemlich lösliche Prismen. Das *Chlorid* ist in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, bei 96° C. schmelzenden, rhombischen Tafeln. Das *Amid*, in Wasser schwer löslich, besteht aus mikroskopischen, bei 224° schmelzenden Prismen. Diese erste Toluoldisulfosäure ist identisch mit der von Håkansson[1]) aus der Mutterlauge von α-toluoldisulfosaurem Kali erhaltenen Säure. Die zweite *Toluoldisulfosäure* befindet sich in der Mutterlauge, aus der das Baryumsalz der ersteren entfernt ist. Sie ist identisch mit der von Limpricht und Richter[2]) aus der p-Toluidin-m-sulfosäure erhaltenen Disulfosäure. Das *Baryumsalz*, in heifsem Wasser leicht löslich, krystallisirt mit 3½ Mol. Wasser in Prismen; das *Kaliumsalz* bildet Warzen, das *Chlorid* schief abgeschnittene, bei 95° schmelzende Prismen; das *Amid* schmilzt bei 214°. Schliefslich wurde noch die Identität von Senhofer's[3]) γ-*Toluoldisulfosäure* mit der Blomstrand'schen Säure[4]) nachgewiesen.

R. Otto und H. Engelhardt[5]) wiesen die Nichtexistenz der *Phenylsulfinessigsäure* von Claësson[6]) nach. Da die *Phenylsulfoëssigsäure* beim Erhitzen mit ätzendem Alkali sich leicht in Kohlensäure und Methylphenylsulfon spaltet, sollte das Verhalten der Phenylsulfinessigsäure Claësson's unter gleichen Be-

---

[1]) JB. f. 1872, 599. — [2]) JB. f. 1885, 1581. — [3]) JB. f. 1872, 596. — [4]) JB. f. 1872, 599. — [5]) Ber. 1886, 3138. — [6]) Phenylsulfinacetsäure, JB. f. 1875, 515.

dingungen studirt werden. Hierbei ergab sich, dafs die Phenylsulfinessigsäure nicht als Product der Oxydation von *Phenylthioglycolsäure* entsteht, und dafs die unter diesem Namen von Claësson beschriebene, bei 74° schmelzende Säure ein Gemenge unzersetzter *Phenylthioglycolsäure* und Phenylsulfoëssigsäure gewesen ist. Da ein Gemenge molekularer Mengen Thiophenylglycolsäure und Phenylsulfoëssigsäure die Zusammensetzung einer Säure $COOH-CH_2-SOC_6H_5$ hat, begreift es sich, weshalb Claësson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thiosäure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte.

J. Remsen und A. G. Palmer [1]) haben die Untersuchungen über die *Sulfinide* [2]) fortgesetzt und das *Benzoësulfinid*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NH$, näher studirt, welches Sie durch Oxydation von *o-Toluolsulfamid* mit Kaliumpermanganat erhielten. Dasselbe kann ohne Zersetzung sublimirt werden. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in *o-Sulfobenzoësäure* übergeführt. $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NH + HCl + 2H_2O = C_6H_4(COOH, SO_2OH) + NH_4Cl$. Beim Kochen mit Barytwasser entweicht Ammoniak und *o-sulfobenzoësaures Baryum* wird gebildet. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kalium*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NK.H_2O$, durch Neutralisiren einer Lösung von Benzoësulfinid mit Kaliumcarbonat erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt in kurzen, harten, glänzenden, prismatischen Krystallen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen, glänzenden Nadeln. Das Baryumsalz, $\{[C_6H_4=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet traubige, in Wasser leicht lösliche Massen. Versuche, Aethersalze des Benzoësulfinids darzustellen, sind im Gange.

Dieselben [3]) stellten ferner *Aethoxybenzoësulfinid* dar. 10 g *Aethoxytoluolsulfamid* [4]) wurden in 2 Liter Wasser gelöst und mit 20 g Kaliumpermanganat oxydirt (sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade). Nachdem das überschüssige Kaliumpermanga-

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 223. — [2]) JB. f. 1884, 1334. — [3]) Am. Chem. J. 8, 227. — [4]) Dieser JB. S. 1041.

nat durch Zusatz von Alkohol zerstört, wurde filtrirt, auf 300 ccm eingedampft und das Sulfinid mit Salzsäure gefällt. Das Aethoxybenzoësulfinid, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-, -SO_2-)=NH$, bildet lange, zarte, concentrisch gruppirte, bei 257 bis 258° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Ersetzung von Wasserstoff durch Aethoxyl zerstört den charakteristisch süfsen Geschmack des Benzoësulfinids. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-,-SO_2)=NK$, ist weniger leicht in Wasser löslich, als das Kaliumsalz des Benzoësulfinids; es bildet lange, weifse, silberglänzende Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_6H_3(OC_2H_5)=(-CO-, -SO_2-)=NAg$, ebenfalls schwerer löslich, als das Silbersalz des Benzoësulfinids, krystallisirt in zarten, glänzenden Nadeln. — Die Untersuchung eines durch Einwirkung von Phosphorchlorid und Methylalkohol auf *Aethoxybenzoësulfinid* erhaltenen, bei 148 bis 149° schmelzenden Products ist noch nicht abgeschlossen.

J. Remsen und W. S. Bayley[1]) erhielten *p-Monobrombenzoësulfinid* durch Oxydation von *Monobromtoluolsulfamid* in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Als Nebenproduct entsteht dabei *p-monobromsulfobenzoësaures Kalium.* p-Brombenzoësulfinid, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NH$, krystallisirt in langen Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Eisessig. Es verflüchtigt sich gegen 200°, sublimirt in federartigen Flocken, schmilzt bei 217° und schmeckt anfangs sehr süfs, später bitter. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_3Br=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ba\}_2 . 15 H_2O$, krystallisirt in büschelförmig vereinten, feinen, seidenglänzenden Fasern, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslich, schmeckt sehr süfs. Das *Calciumsalz*, $\{[C_6H_3Br=(-CO-, -SO_2-)=N]_2Ca\}_2 . 15 H_2O$, bildet sternförmige Aggregate. Das *Silbersalz*, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NAg$, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln, die sich am Licht violett färben. Der *Monoäthyläther*, $C_6H_3Br=(-CO-,-SO_2-)=NC_2H_5$, durch Behandeln des Sulfinids mit Phosphorchlorid und Alkohol erhalten, bildet gelbliche Krystalle, ist in Alkohol und Aether schwer löslich,

---

[1]) Am. Chem. J. 8, 229. — [2]) JB. f. 1872, 592 f.

in Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 199 bis 199,5°. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl scheinen zwei Producte gebildet zu werden, von denen das Hauptproduct mit dem obigen Monoäthyläther nicht identisch zu sein scheint.

W. A. Noyes[1]) berichtete auch über *p-Mononitrobenzoësulfinid*, *p-Monoamidobenzoësulfinid* und Derivate. Zur Gewinnung desselben diente das *p-Mononitro-o-toluolsulfamid*, welches durch Sulfoniren von *p-Mononitrotoluol* (50 g) mit rauchender Schwefelsäure (200 g) und Ueberführung der Sulfonsäure durch das Sulfochlorid in das Sulfamid erhalten wurde. Die Oxydation des Sulfamids wurde mit Kaliumpermanganat vollzogen, wobei *anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium* sich bildet, welches mit Salzsäure zersetzt wurde. Das *p-Mononitrobenzoësulfinid*, $C_6H_3(NO_2)=[-CO-,-SO_2-]=NH$, schied sich dabei in kleinen Blättchen oder feinen Nadeln aus, die bei 209° schmolzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in heifsem Wasser, leicht löslich in Aether. Das Sulfinid und seine Salze haben einen an Chinin erinnernden intensiv bitteren Geschmack. *Anhydronitrosulfaminbenzoësaures Kalium*, $C_6H_3-NO_2=[-CO-,-SO_2-]=NK$, krystallisirt in feinen, in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Das *Baryumsalz* ($+3H_2O$), durch Kochen des Sulfinids mit Baryumcarbonat erhalten, krystallisirt in kurzen Prismen. *p-Monoamidobenzoësulfinid*, $C_6H_3(NH_2)=[-CO-,-SO_2-]=NH$, wurde durch Reduction der Nitroverbindung mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Es bildet feine, meist gelblich gefärbte Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, besitzt intensiv süfsen Geschmack und schmilzt unter Zersetzung bei 283 bis 285°. Die sehr verdünnte Lösung zeigt schön dunkelblaue Fluorescenz. *Anhydrosulfaminbenzoësaures Kalium*, $C_6H_3-NH_2=[-CO-,-SO_2-]NK.H_2O$, durch Neutralisiren des Sulfinids mit Kalilauge erhalten, krystallisirt in feinen Nadeln. ist leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Das *Baryumsalz* ($+6H_2O$), durch Kochen des Sulfinids mit Baryum-

[1]) Am. Chem. J. 8, 167.

carbonat erhalten, krystallisirt ebenfalls in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das *Silbersalz* ($+H_2O$) ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich, woraus es in feinen Nadeln von schwach bräunlicher Farbe krystallisirt.

W. Kelbe und H. Stein[1]) berichteten über die Einwirkung von Brom auf *Xylolsulfosäuren* in wässeriger Lösung. Sie erhielten dabei aus der *o-Xylolsulfosäure* als Producte: Schwefelsäure, *Mono-* und *Dibrom-o-xylol* und zwei *Monobrom-o-xylolsulfosäuren*. Das *Dibrom-o-xylol*, $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[2]},Br_{[4]},Br_{[5]})$, welches bei 85,5° schmilzt, ist mit dem von Jacobsen[2]) erhaltenen identisch, ebenso die aus dem Monobrom-o-xylol durch Lösen in rauchender Schwefelsäure entstehende Säure, welche als *α-Monobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet wird. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba . 3H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter löslich. Das aus demselben dargestellte *α-Monobrom-o-xylolsulfamid* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 208,5 bis 210° schmelzen. Die zweite Säure, welche bei obiger Reaction entsteht, wird als *β-Monobrom-o-xylolsulfosäure* bezeichnet. Ihr *Baryumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)_2Br(SO_3)]_2Ba . 4H_2O$, wird in Gestalt von in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten. Das aus demselben dargestellte *β-Monobrom-o-xylolsulfamid* krystallisirt in derben, in heifsem Alkohol leicht löslichen, bei 186,5° schmelzenden Nadeln. Analog wirkt Brom auf die *m-Xylolsulfosäure* und zwar derart ein, dafs Schwefelsäure, *Mono-* und *Dibrom-m-xylol*, sowie *Monobrom-m-xylolsulfosäure* gebildet werden. Das *Dibrom-m-xylol*, $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[3]},Br_{[4]},Br_{[6]})$, schmolz bei 72°. Die eben genannte Brom-m-xylolsulfosäure ist identisch mit der schon früher von Weinberg[3]) dargestellten, deren Constitution die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]},CH_{3[3]},Br_{[6]},SO_3H_{[4]})$ wiedergiebt. Versuche über die Einwirkung von Brom auf *p-Xylolsulfosäure* in wässeriger Lösung sind im Gange; auch hierbei werden neben Schwefelsäure *Monobrom-p-xylolsulfosäure*, sowie *Mono-* und *Dibrom-p-xylol* erhalten.

---

[1]) Ber. 1886, 2137. — [2]) JB. f. 1884, 578. — [3]) JB. f. 1878, 854.

Ad. Claus und Em. Schmidt[1]) berichteten über *Nitrirungsproducte* der (1, 3)-*Xylol-p-sulfosäure*. Sie fanden, dafs beim Eintragen der Xylolsulfonsäure in die dreifache Gewichtsmenge mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure *drei isomere Nitroxylolsulfosäuren* entstehen, die in Form ihrer Baryumsalze am leichtesten getrennt werden. Das Baryumsalz der (2)-Nitroxylolsulfonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und bildet silberglänzende Blättchen, dasjenige der (6)-Nitroxylolsulfonsäure ist leichter löslich und krystallisirt in Nadeln. Endlich das Baryumsalz der (5)-Nitroxylolsulfonsäure, welches am leichtesten löslich ist, wird in kugelig warzenförmigen Aggregaten erhalten. Von Derivaten der (6)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[6]}, SO_3H_{[4]})$, wurden dargestellt: das *Kupfersalz* (+ 6 H_2O), dünne, durchsichtige, grüne Tafeln; das *Silbersalz* (+ H_2O), feine, in heifsem Wasser leicht lösliche, weifse Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2-NH_2$, besitzt den Schmelzpunkt 187°. Die (2)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[2]}, SO_3H_{[4]}) . H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in farblosen kleinen Blättchen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 144°, löst sich leicht in Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure, krystallisirt daraus in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blätterigen Krystallen und löst sich leicht in Alkohol, nicht in reinem Aether und Chloroform. Das *Kaliumsalz* (+ $^1/_2 H_2O$) zeigt farblose kleine Blättchen; das *Natriumsalz* (+ H_2O) Blättchen; das *Kupfersalz* (+ 2 H_2O) blaue Tafeln; das *Silbersalz* (+ $^1/_2 H_2O$) in Wasser ziemlich lösliche weifse Blättchen; das *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2Cl$, grofse farblose, bei 96° schmelzende Säulen; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$, in Aether und Alkohol leicht lösliche, bei 172° C. schmelzende farblose Nadeln oder Säulen. Die (5)-*Mononitroxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[5]}, SO_3H_{[4]})$, ist in Wasser ungemein leicht löslich, aus Salpetersäure krystallisirt sie in Warzen, die aus kleinen Blättchen zusammengesetzt sind; die Salze sind durchweg in Wasser sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz* bildet kleine,

---

[1]) Ber. 1886, 1418.

rosettenartig gruppirte Blättchen; das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) sternförmig gruppirte Nädelchen; das *Calciumsalz* ($+ 6 H_2O$) feine, weifse, glänzende Nädelchen; das *Bleisalz* ($+ H_2O$) kleine, farblose Blättchen; das Kupfersalz ($+ 6 H_2O$) aus feinen, blafsgrünen Nädelchen bestehende sternförmige Krystallgruppen; das *Silbersalz* ($+ H_2O$) kleine, zu schwach gelb gefärbten Warzen gruppirte Nadeln; das *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2Cl$, farblose, regellos blätterige, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche, bei 97° schmelzende Krystallblättchen; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)SO_2NH_2$, in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche, kleine, farblose, bei 108° schmelzende Nädelchen. Die schon von Limpricht und Gronow[1]) erhaltene *Dinitroxylolsulfosäure* entsteht schneller durch Eintragen der Sulfonsäure (1 Thl.) in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (2 Thln.) und Schwefelsäure (3 Thln.). Sie wurde ferner erhalten durch Nitriren der (6)-Nitroxylolsulfonsäure und auch der (2)-Nitroxylolsulfonsäure und ist also als *(6, 2)-Dinitroxylolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[6]}, NO_{2[2]}, SO_3H_{[4]})$, zu bezeichnen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und bildet nach dem Verdunsten eine undeutliche, schon bei Handwärme schmelzende Krystallmasse. Das *Natriumsalz* ($+ 1 H_2O$) erscheint in farblosen Blättchen; das *Calciumsalz* ($+ 3^1/_2 H_2O$) in büschelförmig vereinten Nadeln; das *Kupfersalz* ($+ 2^1/_2 H_2O$) in blaugrünen Täfelchen. Auf diesem Wege der Nitrirung wird nur eine einzige Dinitroxylolsulfonsäure erhalten, eine zweite entsteht beim Erhitzen von Xylolsulfonsäure (3 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (3 Thln.), rauchender Schwefelsäure (3 Thln.) und Phosphorpentoxyd (1 Thl.) auf dem Wasserbade. Diese zweite Dinitrosäure ist auch aus der (6)-Nitrosäure und ebenso aus der (5)-Nitrosäure durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure zu erhalten und damit als *(6, 5)-Dinitroxylolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NO_{2[6]}, NO_{2[5]}, SO_3H_{[4]})$, bestimmt. Sie ist in Wasser äufserst leicht löslich und bildet eine aus mikroskopischen Blättchen bestehende Krystallmasse. Das *Kaliumsalz* zeigt zu Büscheln

---

[1]) JB. f. 1885, 1585.

vereinte Nadeln; das *Natriumsalz* ($+ 1 H_2O$) kleine, farblose, nadelförmige Krystalle; das *Baryumsalz* aus heifsen Lösungen zu Flocken vereinte farblose Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, aus kalten verdünnten Lösungen sternförmig gruppirte prismatische Krystalle mit $2^1/_2$ Mol. Wasser; das *Calciumsalz* ($+ 5 H_2O$) mikroskopische Nädelchen; das *Bleisalz* ($+ 4^1/_2 H_2O$) tafelförmige Krystalle; das *Kupfersalz* ($+ 4 H_2O$) blafsgrüne, sternförmig gruppirte Nädelchen; das *Sulfochlorid*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2SO_2Cl$, ist in Aether, Chloroform leicht löslich, wird nur in undeutlichen Krystallmassen erhalten und schmilzt bei 117 bis 118°; das *Sulfamid*, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2SO_2NH_2$, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in kleinen farblosen, bei 158° schmelzenden Nadeln.

E. Nölting und O. Kohn[1]) stellten *Xylidinsulfosäuren* und Derivate dar. Die Sulfosäure des *m*-Xylidins wurde einmal durch Sulfoniren des *m*-Xylidins und auch durch Nitriren von *m*-Xylolsulfonsäure und nachherige Reduction erhalten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch. Die Eigenschaften der freien Säure und des Natriumsalzes stimmen mit denen von Jacobsen und Ledderboge[2]) früher beobachteten überein. Die *m-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}$, ist sehr beständig, erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° wird daraus die Sulfogruppe eliminirt und *Xylidin* regenerirt. *Diazoxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}-N=N_{[4]}-SO_{3[6]}$ (N und SO_3 durch Klammer verbunden), durch Diazotirung von amidoxylolsulfonsaurem Natrium erhalten, ist in Wasser schwer löslich, bei niederer Temperatur beständig, dagegen tritt beim Erwärmen auf 60 bis 70° Stickstoffentwickelung auf. Mit Phenolen und Aminen reagirt sie unter Bildung von *Azofarbstoffen*, z. B. mit *β-Naphtol* erhält man *Sulfoxylolazo-β-naphtol*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)-N=N-C_{10}H_6-OH$, grüne, metallisch glänzende Nadeln. Das *Natriumsalz* bildet rothe Blättchen. Durch Erhitzen der Diazosäure mit concentrirtem Bromwasserstoff entsteht die *Monobromxylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,3]}(SO_3H)_{[4]}Br_{[6]}$, weifse, leicht in

[1]) Ber. 1886, 137. — [2]) JB. f. 1883, 1278.

Wasser lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(CH_3)_2, Br, SO_3]_2Ba.H_2O$, ist ebenfalls in kaltem Wasser leicht löslich; es bildet kleine Schuppen. Das *Amid*, $C_6H_2[(CH_3)_2, Br, SO_2-NH_2]$, wird aus dem *Chlorid*, $C_6H_2[(CH_3)_2, Br, SO_2Cl]$, durch Behandeln mit Ammoniak in kleinen, bei 189 bis 190° schmelzenden Prismen erhalten. Natriumamalgam reducirt die bromirte Säure zu *m-Xylolsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}, (SO_3H)_{[4]}$. *Monobromxylidinsulfosäure*, $C_6H(CH_3)_{2[1,3]}(NH_2)_{[4]}(SO_3H)_{[6]}Br_{[5?]}$, durch Bromiren von *m-Xylidinsulfosäure* erhalten, krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, ebenso in Alkohol. Ein zweites Bromatom einzuführen, gelang nicht; bei weiterer Bromirung wird die Sulfogruppe zum Theil abgespalten und es bilden sich wahrscheinlich bromirte Xylidine. Die *Sulfosäuren* des *p-Xylidins* wurden einmal durch Sulfoniren von p-Xylidin und dann durch Nitriren von *p-Xylolsulfosäure* und nachherige Reduction dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren sind *nicht* identisch. *p-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(NH_2)_{[2]}(SO_3H)_{[5]}$, wurde durch Sulfoniren von reinem *p-Xylidin* dargestellt. Sie ist schon früher von Witt[1]) erhalten und beschrieben. *Diazo-p-xylolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(\underbrace{-N{=}N_{[2]}-SO_{3[5]}-}})$, in gleicher Weise wie die der *m*-Xylidinsulfosäure erhalten, bildet gelblichweifse, bei gewöhnlicher Temperatur beständige, bei 60 bis 70° sich zersetzende Blättchen. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird sie übergeführt in *Monobrom-p-xylolsulfosäure*, $C_6H_2[(CH_3)_{2[1,4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]}]$. Das *Baryumsalz* bildet kleine, weifse Blättchen, das *Chlorid* kleine, weifse, bei 77 bis 78° schmelzende Prismen, das *Amid* weifse, bei 200 bis 201° schmelzende Blättchen. Durch Bromiren der p-Xylidinsulfonsäure gelang es nicht, eine bromirte Säure zu bekommen, vielmehr wird sofort *Dibrom-p-xylidin* gebildet, schöne, weifse, bei 65° schmelzende Nadeln. Dieses Verhalten gegen Brom und die Umwandlung der p-Xylidinsulfonsäure in p-Xylochinon bei der Oxydation mit Chromsäure spricht dafür, dafs in der p-Xylidinsulfonsäure die Sulfogruppe zum Amid die Parastellung einnimmt.

---

[1]) JB. f. 1885, 892.

Eine isomere *p-Xylidinsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1,4]}(SO_3H)_{[2]}(NH_2)_{[6]}$, wurde durch Nitriren von p-Xylolsulfonsäure und Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in weifsen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Mit Chromsäure liefert sie keine Spur Xylochinon. Dagegen giebt diese p-Xylidinsulfonsäure beim Behandeln mit Brom eine einfach bromirte Säure. Diese *Monobromxylidinsulfosäure*, $C_6H[(CH_3)_2, Br, NH_2, SO_3H]$, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem Wasser krystallisirt sie in weifsen Blättchen. *p-Xylidinsulfosäure*, nach der Skraup'schen Vorschrift[1]) mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure behandelt, liefert eine *Xylochinolinsulfosäure*, welche demnächst ausführlicher beschrieben werden soll.

A. Rée[2]) stellte *β-Sulfophtalsäure* einmal aus *β-Naphtolgelb S* und dann auch aus Phtalsäureanhydrid dar. *β-Naphtolgelb S* wurde mit dem dreifachen Gewichte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33 bis 1,38 im Wasserbade erhitzt. Bei etwa 50° trat heftige Reaction ein, und die Oxydation des Farbstoffes vollendete sich jetzt ohne weitere Wärmezufuhr. Die Lösung wurde zur Trockne gebracht, der aus dem Monokaliumsalz der β-Sulfophtalsäure und Kaliumnitrat bestehende Rückstand in Wasser gelöst, in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem die freie *β-Sulfophtalsäure* mit Schwefelsäure isolirt. Aus *Phtalsäureanhydrid* gelang ihre Darstellung folgendermafsen: 100 g Phtalsäureanhydrid wurden in 150 g Schwefelsäure, enthaltend 20 bis 25 Proc. Anhydrid, gelöst, und das Gemisch auf 200°, später auf 210° erhitzt, während gleichzeitig ein constanter Strom Schwefelsäureanhydriddämpfe in die Lösung eingeleitet wurde. Nach sechs bis sieben Stunden war die Reaction beendet. Das Product wurde in Wasser gelöst und die Schwefelsäure genau mit Baryumcarbonat gefällt, das Filtrat sodann mit 5 bis 10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt, eine heifse Lösung von 100 g Baryumhydrat zugegeben, und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation

---

[1]) JB. f. 1882, 1080. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 510; Ann. Chem. 233, 216.

eingedampft. Beim Abkühlen krystallisirte das Monobaryumsalz der β-Sulfophtalsäure aus, aus welchem, wie oben, die freie Säure gewonnen wurde. In der Mutterlauge findet sich als Nebenproduct das Baryumsalz der *α-Sulfophtalsäure*, woraus diese in kleinen Nadeln krystallisirend erhalten wurde. *β-Sulfophtalsäurehydrat*, $C_6H_3(SO_3H)(COOH)_2 . H_2O$, bildet lange, rosettenförmig verwachsene Spiefse, ist sehr hygroskopisch, mäfsig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 138 bis 140°. Bei 140° geht das Hydrat in die Säure und diese bei längerem Erhitzen auf 180° in das *Anhydrid* über. Das *normale Baryumsalz*, $[C_6H_3(SO_3)(COO)_2]_2Ba_3$, durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat oder Neutralisiren derselben mit Barythydrat erhalten, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln oder Täfelchen, die in Wasser wenig und nicht löslich in Alkohol sind. Das *Dibaryumsalz*, $C_6H_3(SO_3-Ba-COO, COOH) . 2H_2O$, wird durch Lösen des normalen Salzes in salzsäurehaltigem Wasser erhalten; es bildet lange, zarte, nadelförmige Krystalle, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Wird das normale oder das Dibaryumsalz in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, entsteht das *Monobaryumsalz*, $\{C_6H_3(SO_3ba)(COOH)_2\}_2 . 5H_2O$, welches in rosettenförmig vereinten, kurzen, zugespitzten Prismen krystallisirt und sich in Wasser noch leichter löst als das Dibaryumsalz. Das in Wasser sehr leicht lösliche *normale Kaliumsalz* wird durch Fällen einer mit Kaliumcarbonat gesättigten Sulfophtalsäurelösung mit Alkohol erhalten. Das *Monokaliumsalz*, $C_6H_3(SO_3K)(COOH)_2 . 2H_2O$, krystallisirt beim Verdunsten einer mit Chlorkalium versetzten Sulfophtalsäurelösung in glänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Nadeln aus. Das *normale Natriumsalz* bildet mikroskopische Nädelchen, das *normale Calcium-* und *Bleisalz* amorphe Pulver, ersteres leicht löslich, letzteres fast unlöslich in Wasser. Das *Diammoniumsalz*, $[C_6H_3(SO_3NH_4, COONH_4, COOH)]_2 . 3H_2O$, entsteht beim Eindampfen von Sulfophtalsäure mit Ammoniak, es krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Erhitzen gegen 200° geht es in das *Ammoniumsalz* der *Phtalimidsulfosäure*, $C_6H_3(SO_3NH_4)(CO)_2NH$, über, welches nach Messungen von

Soret[1]) glänzende, monosymmetrische Prismen bildet. Der Winkel $z:x$ beträgt 92° 50′, das Axenverhältnifs $a:b:c = 0{,}70766 : 1 : 0{,}51903$. Das Salz ist in kochendem Alkohol wenig löslich, schmilzt gegen 300° und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählich. *β-Sulfophtalsäuretrichlorid*, $C_6H_3(SO_2Cl)(COCl)_2$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Sulfophtalsäure mit 4 Mol. Phosphorchlorid im geschlossenen Rohr auf 150°; es bildet ein dickes Oel, welches mit kaltem Wasser übergossen in das feste Monochlorid, mit heifsem Wasser in Sulfophtalsäure übergeht, sowie beim Destilliren sich zersetzt. *β-Sulfophtalsäuremonochlorid*, $C_6H_3(SO_2Cl)(COOH)_2$, wird beim Erhitzen von 1 Mol. β-Sulfophtalsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid als weifses Pulver erhalten, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Durch Ammoniak wird das Monochlorid in das *β-Sulfophtalamid* (*Phtalsulfaminsäure*), $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)_2$, übergeführt. Dasselbe wird in kleinen, wasserhellen Prismen erhalten, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure sich lösen, in Chloroform und Benzol unlöslich sind. Beim Schmelzen, welches zwischen 192 und 202° vor sich geht, tritt Zersetzung ein.

C. Graebe und A. Rée[2]) berichteten über *Derivate der β-Sulfophtalsäure*. Zur Darstellung von *β-Oxyphtalsäure* wurde *Naphtolgelb S* mit Salzsäure im Ueberschufs erhitzt. Beim Erkalten schied sich *Dinitronaphtolsulfosäure* in feinen Nadeln aus, welche mit 3 Thln. Salpetersäure oxydirt wurde. Nach dem Neutralisiren mit Natronlauge wurde das Natriumsalz mit dem $2^1/_2$ fachen Gewicht Natronhydrat bei 175 bis 180° geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und der Lösung die β-Oxyphtalsäure mit Aether entzogen. Spuren beigemengter *m-Oxybenzoësäure* wurden durch Erhitzen in einem Kohlensäurestrom auf 200 bis 210° entfernt, wobei reines *β-Oxyphtalsäureanhydrid* fortsublimirt. Die *β-Oxyphtalsäure*, $C_6H_3(OH)(COOH)_2$, schmilzt

---

[1]) Arch. ph. nat. [3] 16, 463. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 522; Ann. Chem. 233, 231.

bei 185°, das *Anhydrid* bei 165°. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 180° zersetzt sie sich in m-Oxybenzoësäure. *β-Oxyphtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3(OH)(COOCH_3)_2$, wird in bei 102° schmelzenden Tafeln erhalten. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzenes *β-Oxyphtalsäureanhydrid* entsteht *β-Oxyphtalimid*, $C_6H_3(OH)(CO)_2NH$. Dasselbe krystallisirt in gelblichweifsen Nadeln oder Tafeln, die bei 288 bis 290° schmelzen, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in heifser Essigsäure leicht löslich sind. Wird *β-Oxyphtalimid* (5 g) mit Zinn (10 g), concentrirter Salzsäure (50 ccm) und Wasser (10 g) reducirt, dann mit Natriumnitrit behandelt, so erhält man feine, gelbe Nädelchen einer bei 170° schmelzenden Nitrosoverbindung. Erwärmt man sodann dieses *Nitroso-β-oxyphtalidin* mit Natronlauge, und fällt später mit Salzsäure, so entsteht *β-Oxyphtalid*, $C_6H_3(OH)=[-CH_2-,-CO-]=O$. Dasselbe bildet zu Rosetten vereinte, zugespitzte Prismen, sublimirt in glänzenden Nadeln, schmilzt bei 222°, erweicht schon bei 210°, ist schwer löslich in Aether, Chloroform, kaltem Alkohol, Essigsäure, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Eisenchlorid und alkoholische Kaliumcarbonatlösung geben keine Färbung. Beim Erhitzen von *β-Oxyphtalsäure* mit dem dreifachen Gewicht Salpetersäure wird ein *Nitroproduct* erhalten, welches in Aether und Wasser leicht löslich, in fast rechtwinkeligen, flachen Rhomboëdern krystallisirt und leicht in das Amidoderivat übergeht. — *β-Sulfophtalsäure* (1 Mol.) geht beim Erhitzen mit Phosphorchlorid (5 Mol.) auf 220° vollständig in *β-Monochlorphtalylchlorid*, $C_6H_3-Cl=[-CCl_2-, -CO-]=O$, über, welches bei 275 bis 276° siedet, an der Luft raucht und sich nur schwer verseifen läfst. Zur Darstellung von *β-Monochlorphtalsäure* wird daher β-Sulfophtalsäure durch Erhitzen mit Phosphorchlorid (3 Mol.) erst in das Monochlorid übergeführt, das flüssige Product dann weiter mit Phosphorchlorid (2 Mol.) auf 220° erhitzt. Nachdem Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid abdestillirt sind, wird der Rückstand mit Kali behandelt, mit Salzsäure angesäuert, und die β-Chlorphtalsäure, $C_6H_3-Cl(COOH)_2$, der Lösung mit Aether entzogen. Die-

selbe schmilzt bei 148°, ist leicht löslich in Wasser, weniger in mit Mineralsäuren angesäuertem Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation geht sie in das bei 96 bis 97° schmelzende, bei 294,5° siedende *Anhydrid* über. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Es bildet nach Messungen von Soret[1]) dem asymmetrischen System angehörige prismatische Krystalle, deren Axenverhältnifs $a : b : c = 0,86625 : 1 : 1,15725$ beträgt. Gemessene Winkel: $zx = 109^{0}\,11'$; $xy = 115^{0}\,6'$; $yz = 108^{0}\,40'$. *β-Monochlorphtalsäure-Methyläther*, $C_6H_3Cl(COOCH_3)_2$, krystallisirt in feinen, bei 37° schmelzenden Nadeln. *β-Monochlorphtalsäure-Aethyläther* siedet bei 300 bis 305° und wird erst bei — 20° fest. *β-Monochlorphtalimid*, $C_8H_3Cl(CO)_2NH$, ist durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in geschmolzenes β-Chlorphtalsäureanhydrid zu erhalten; es krystallisirt in kleinen, glänzenden, bei 210 bis 211° schmelzenden Nadeln oder Tafeln, ähnelt sehr dem Phtalimid, sublimirt leicht, wird durch Säuren aus seinen alkalischen Lösungen gefällt, ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Benzol, Chloroform, Essigsäure, sowie unlöslich in Schwefelkohlenstoff. *β-Monochlorfluoresceïn*, $CO{=}[-C_6H_3Cl-,-O-]{=}C{=}[-C_6H_3(OH)-,-C_6H_3(OH)-]{=}O$, entsteht beim Erhitzen von *β-Monochlorphtalsäureanhydrid* (1 g) mit Resorcin (1,2 g) auf 200°. Es ähnelt dem Fluoresceïn, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich frisch gefällt in Alkohol und Aether, ist leicht löslich in Essigsäure, unlöslich in Chloroform und Benzol. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst es sich mit tiefrother Farbe. Die verdünnten Lösungen zeigen prächtige Fluorescenz. Beim Erhitzen von β-Chlorphtalsäureanhydrid (5 g) in Benzollösung (50 g) mit Aluminiumchlorid (15 g) bildet sich *β-Monochlorbenzoylbenzoësäure*, $C_6H_3Cl(COC_6H_5)COOH$. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, monosymmetrischen Prismen, die bei 170° schmelzen, in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer löslich sind. Beim

---

[1]) l. c.

Erhitzen mit Schwefelsäure auf 160 bis 175° geht sie in *Monochloranthrachinon*, $C_6H_3Cl=[-CO-, -CO-]=C_6H_4$, über, welches in feinen, verfilzten, gelbbraunen, bei 204° schmelzenden Nadeln krystallisirt, ohne Zersetzung sublimirt, in heifsem Benzol leicht, in heifsem Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist. Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron liefert die *β-Sulfophtalsäure* neben Isophtalsäure *Trimellithsäure*.

Ad. Claus und J. A. Schulte im Hof[1]) berichteten über *Cumol-o-sulfosäure* und *o-Cuminsäure*. Zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der zweiten, zuerst von Spica[2]) beobachteten, später auch von Claus und Tonn[3]) untersuchten Sulfonsäure des Isopropylbenzols wurde die *Cumol-β-sulfosäure* der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unterworfen, in der Voraussetzung, dafs die Säure, wenn sie die Metaverbindung ist, zu m-Sulfobenzoësäure oxydirt werden würde. Das ist aber nicht der Fall, es konnte kein intermediäres Oxydationsproduct erhalten werden, vielmehr trat stets sofort vollständige Verbrennung zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure ein. Diese Thatsache führte zu dem Schlufs, dafs in der *Cumol-β-sulfosäure* die *Isopropyl*- und *Sulfo*gruppe zu einander in der Orthostellung stehen, und diese Annahme fand ihre Bestätigung durch die Untersuchung der *Isopropylbenzoësäure*, welche mittelst Ersetzung des Sulfonrestes durch die Carboxylgruppe entsteht und ihrer Structur entsprechend als *o-Cuminsäure* bezeichnet wurde. Die Säure wurde erhalten durch Schmelzen von *cumol-β-sulfonsaurem Baryum* mit ameisensaurem Natron. Die *o-Cuminsäure*, $C_9H_{11}-COOH$, ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich, undeutlich krystallinisch, unzersetzt sublimirbar, sowie mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Baryumsalz* ($+ 2 H_2O$) bildet warzenförmige, aus feinen Nadeln bestehende, in Wasser leicht lösliche Aggregate; das *Calciumsalz* ($+ 2 H_2O$) kleine Nadeln; das *Magnesiumsalz* ($+ 6 H_2O$) aus Nädelchen bestehende Krystallwarzen; das *Silbersalz* ein in Wasser unlösliches, weifses, sich schnell bräunendes

---

[1]) Ber. 1886, 3012. — [2]) JB. f. 1879, 760. — [3]) JB. f. 1885, 1604.

Pulver; *o-Cuminsäurechlorid* ein in Aether und Chloroform leicht lösliches gelbes Oel, welches sich schon durch feuchte Luft leicht zersetzt; *o-Cuminsäureamid* in Wasser wenig, in Alkohol, Aether leicht lösliche, bei 124° schmelzende kleine Nädelchen. Gegen Chromsäuregemisch ist *o-Cuminsäure* sehr beständig, dagegen wird sie durch Chromsäure in Eisessiglösung leicht und vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Kaliumpermanganat oxydirt sie zu o-Phtalsäure, wodurch für die o-Cuminsäure und Cumol-β-sulfonsäure die Orthostellung unzweifelhaft nachgewiesen ist. Es wurde nun auch versucht, die *Cumol-o-sulfosäure* mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, um zu einer *Oxypropylbenzol-o-sulfosäure* zu gelangen, aber ohne Erfolg, und ist es danach kaum mehr zweifelhaft, dafs aus der Cumol-o-sulfonsäure mit der Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann.

O. Jacobsen[1]) stellte *Pseudocumolsulfosäuren* dar durch Ueberführen von Monobrom- resp. Dibrompseudocumol in Sulfonsäuren und Entbromen derselben mit Zinkstaub und Ammoniak. *Monobrompseudocumolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[5]}, Br_{[6]})$, wurde aus reinem, bei 73° schmelzendem Monobrompseudocumol und schwach rauchender Schwefelsäure erhalten. Das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) ist ziemlich schwer löslich; es zeigt glasglänzende, flache Nadeln oder Blätter. Das *Calciumsalz* ($+3H_2O$), eine aus feinen Nadeln bestehende weiche Masse, ist sehr schwer löslich. Das *Amid*, $C_6H(CH_3)_3Br(SO_2{-}NH_2)$, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, bildet feine, bei 186° schmelzende Nadeln. *Pseudocumolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[5]})$, wurde durch Behandeln von monobrompseudocumolsulfosaurem Natrium mit Ammoniak und Zinkstaub erhalten. Das *Barymsalz* zeigt büschelig vereinigte, dünne Prismen, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich; das *Natriumsalz* ($+ {}^1/_2 H_2O$?) mikroskopische Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; das *Amid*, $C_6H_2(-CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_{2[5]}{-}NH_2)$, feine, bei 172° schmelzende Pris-

---

[1]) Ber. 1886, 1218.

men, leicht löslich in Alkohol. Es ist identisch mit dem aus Durol erhaltenen, bei 170 bis 172° schmelzenden Pseudocumolsulfamid. *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{[3]}, CH_{3[4]}, OH_{[5]})$, aus dem Natriumsalz durch Schmelzen mit KOH erhalten, ist fest, krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen, aus Wasser in haarfeinen Nadeln, schmilzt bei 95° und siedet bei 230 bis 231°. Es liefert beim anhaltenden Schmelzen mit Kalihydrat eine *Oxyxylylsäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, COOH_{[4]}, OH_{[6]})$, deren Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv violettblau färbt. Das *Dibrompseudocumenol* bildet lange, gelblichweifse, bei 152° schmelzende Nadeln. Das Pseudocumenol und das Dibrompseudocumenol erwiesen sich als identisch mit den schon von Edler [1]) dargestellten Verbindungen. *Dibrompseudocumol*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, Br_{[6]})$, wurde durch Zusammenreiben von Monobrompseudocumol mit Brom in der Kälte und fractionirte Destillation des dabei resultirenden Gemenges von Mono-, Di- und Tribrompseudocumol erhalten. Der zwischen 292 und 300° übergehende Antheil wurde wiederholt aus Petroleumäther krystallisirt, wodurch das mitgelöste Tribrompseudocumol vollständig mit den ersten Krystallisationen entfernt wurde. Schliefslich krystallisirte ganz reines *Dibrompseudocumol*, welches bei 63 bis 64° schmilzt, bei 293 bis 294° siedet, im Uebrigen die von Schramm [1]) angegebenen Eigenschaften zeigte. *Dibrompseudocumolsulfosäure*, $C_6(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, Br_{[6]}, SO_3H_{[2]})$, entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf schmelzendes Dibrompseudocumol. Daneben bilden sich auch eine Monobrompseudocumolsulfosäure und Tribrompseudocumol. Das *Natriumsalz*, silberglänzende, wasserfreie Schuppen oder sternförmig vereinte, flache Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, ist selbst in siedendem Wasser äufserst schwer löslich. Das *Amid* bildet zarte, rhombische Blättchen, die über 250° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Natriumsalze resultirt mit Ammoniak und Zinkstaub *pseudocumolsulfosaures Natrium*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3Na_{[2]})$, welches in flachen Nadeln oder kleinen Blättchen krystallisirt. Das daraus

---

1) JB. f. 1885, 682. — 2) Dieser JB. S. 643 f.

gewonnene *Amid*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_2NH_{2[2]})$, ist identisch mit dem zweiten aus Durol gewonnenen *Pseudocumolsulfamid*; es krystallisirt in flachen Nadeln oder Blättchen, ist selbst in stark verdünntem Weingeist sehr leicht löslich und schmilzt bei 113°. Das *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, OH_{[2]})$, aus dem Natriumsalz durch Kalischmelzung erhalten, bildet lange Nadeln, die bei 62° schmelzen. Es siedet bei 232 bis 234° und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium*, $[C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3Na_{[2]})]_2 . 3H_2O$, welches aus dem Dibrompseudocumol neben dem Salz der dibromirten Sulfonsäure entsteht, krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen. *Amid*, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, lange, feine, bei 158° schmelzende Nadeln. Zinkstaub und Ammoniak verwandeln das Natriumsalz in das Salz der Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[2]})$. Durch Salzsäure wurde ein flüssiges *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[6]})$, abgespalten, welches, wie das feste, bei 236 bis 238° siedet, bei — 10 bis — 15° nicht fest wird, und mit rauchender Schwefelsäure wieder die Sulfosäure der Formel $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[2]})$ liefert.

W. Kelbe und K. Pathe[1]) untersuchten die Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der *Pseudocumolsulfosäure* und das *Tetramethylbenzol*, $C_6H_2(CH_3)_{4[1,2,3,4]}$. Die zu den Versuchen verwendete Pseudocumolsulfosäure schmolz ohne Zersetzung bei 111 bis 112°. Zu ihrer Charakterisirung wurden einige Salze und das Amid dargestellt. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(CH_3)_3SO_3K . H_2O$, bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen, das *Silbersalz*, $C_6H_2(CH_3)_3Ag . H_2O$, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln; das *Amid*, $C_6H_2(CH_3)_3SO_2-NH_2$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Prismen und schmilzt bei 175 bis 176°. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung von Pseudocumolsulfosäure wird *Monobrompseudocumol* und *Monobrompseudocumolsulfosäure* er-

---

1) Ber 1886, 1546.

halten. Jenes, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]})$, bildet glänzend weifse Blättchen, schmilzt bei 73° und siedet bei 226 bis 228°. *Monobromdinitropseudocumol*, $C_6(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, NO_{2[3]}, NO_{2[6]})$, entsteht durch Lösen von Brompseudocumol in gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure; es bildet in Alkohol schwer, in Benzol leicht lösliche, bei 213 bis 214° schmelzende, schwach gelbe, mikroskopische Täfelchen. *Monobromnitropseudocumol*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, NO_{2[3]})$, wird beim Lösen von Brompseudocumol in rauchender Salpetersäure in Nadeln erhalten, die bei 191 bis 192° schmelzen. Die *Monobrompseudocumolsulfosäure*, $[C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[3]}, SO_3H_{[5]})]_2 . 3H_2O$, bildet farblose, breite, bei 116° C. schmelzende Nadeln; ihr *Natriumsalz* ($+ H_2O$) weifse, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Nadeln; das *Baryumsalz* ($+ H_2O$) ein weifses, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser und Alkohol schwer löslich; das *Silbersalz* grofse, weifse, perlmutterglänzende Blättchen; *Monobrompseudocumolsulfamid* lange, feine, zu Warzen vereinte, bei 187 bis 188° schmelzende Nadeln. Durch Zersetzen der Sulfosäure mit überhitztem Wasserdampf bei 200 bis 215° wird das isomere *Monobrompseudocumol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[3]})$, als farbloses, bei 226 bis 229° siedendes Oel erhalten, welches beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure wieder dieselbe Sulfosäure liefert. Isomeres *Monobromdinitropseudocumol*, $C_6(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[3]}, NO_{2[5]}, NO_{2[6]})$, analog der obigen Verbindung erhalten, bildet lange, schwach gelb gefärbte, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 180 bis 181° schmelzende Nadeln. *Tetramethylbenzol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, entsteht beim Erhitzen des *Monobrompseudocumols* mit Jodmethyl und Natrium in Benzollösung im Autoclaven bei 150°. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe werden fractionirt destillirt, und der bei 170 bis 210° siedende Antheil zur Reinigung in die Sulfosäure übergeführt. Das derart gewonnene *tetramethylbenzolsulfosaure Natrium*, $C_6H(CH_3)_4SO_3Na . H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln. *Tetramethylbenzolsulfamid*, $C_6H(CH_3)_4 SO_2-NH_2$, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht

löslich und krystallisirt in dicken, harten, zu Warzen vereinten, bei 177° schmelzenden Prismen. Das reine *Tetramethylbenzol*, aus dem Natriumsalz mit überhitztem Wasserdampf erhalten, bildet eine farblose, angenehm aromatisch riechende, zwischen 170 und 190° siedende Flüssigkeit. Das bei 73° schmelzende Brompseudocumol geht beim Lösen in rauchender Schwefelsäure in die *Monobrompseudocumolsulfosäure*, $C_6H(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, Br_{[5]}, SO_3H_{[6]})$, über, welche mit 2 Mol. Wasser in harten, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das *Sulfamid* krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, glänzenden, büschelförmig vereinten, bei 183 bis 184° schmelzenden Nadeln; das *Kaliumsalz* in farblosen Blättchen; das *Natriumsalz* in mikroskopischen Täfelchen; das *Kupfersalz* in schwach blau gefärbten Blättern; das *Barymsalz* zeigt ein weifses Pulver. Die Salze sind sämmtlich in Wasser schwer löslich. Bei der Reduction des Natriumsalzes dieser *Monobrompseudocumolsulfosäure* mit Natriumamalgam entsteht die *Pseudocumolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, CH_{[4]3}, SO_3H_{[6]})$. Das *Barymsalz* derselben bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, das *Natriumsalz* in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Silbersalz* ebenfalls schwer lösliche, weifse Blättchen. Das *Sulfamid*, durch Entbromen der Bromverbindung mit Natriumamalgam erhalten, ist in verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich, und krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 178 bis 179° schmelzen.

Ad. Claus und Ad. Christ [1]) haben *gebromte p-Cymolsulfosäuren* dargestellt. Von den sechs nach der Benzolhypothese möglichen, einfach gebromten p-Cymolsulfosäuren entstehen zwei durch Sulfoniren des *o-Monobrom-p-cymols*, eine davon in sehr geringer Menge nur ein braunes, dickflüssiges Oel bildend, die andere, welcher die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]})$ zukommt, in vorwiegender Menge auftretende in langen, farblosen, glasglänzenden Nadeln, mit 3 Mol. Wasser krystallisirend. Die wasserhaltige Säure schmilzt etwa bei 60° im Krystallwasser, die entwässerte Säure schmilzt bei 128°; sie ist in Wasser, Alkohol,

---

[1]) Ber. 1886, 2162.

Aether, Eisessig leicht löslich. Die Salze besitzen bis auf das Silbersalz grofse Krystallisationsfähigkeit. Das *Sulfochlorid* wird aus Aether in grofsen, farblosen, prismatischen, bei 82° schmelzenden Krystallen erhalten. Das *Sulfamid* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 195° schmelzenden Nadeln. Die Säure ist identisch mit der von Kelbe und Koschnitzky[1]) als *α-Monobromcymolsulfosäure* bezeichneten Säure. Die Versuche, diese *Bromcymolsulfosäure* zu entbromen, um dadurch zu der *p-Cymol-m-sulfosäure* zu gelangen, hatten nicht sehr günstigen Erfolg; es waren sehr bedeutende Mengen Natriumamalgam nöthig, um nur einige Gramm der Säure zu entbromen. Bei dem umgekehrten Versuche, diese p-Cymol-m-sulfosäure in wässeriger Lösung mit *Brom* zu behandeln, um *m-Monobromcymol* zu gewinnen, konnte kein ganz reines Product erhalten werden. Dasselbe destillirte ununterbrochen bei 220 bis 250° über. Der bei 220 bis 230° siedende Antheil wurde der Sulfonirung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen und dabei zwei neue, kaum krystallisirende Sulfonsäuren erhalten, deren Untersuchung noch nicht beendet ist. Eine weitere *Monobromcymolsulfosäure* wird bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der p-Cymol-m-sulfosäure durch directe Bromirung gebildet. Sie krystallisirt in glänzenden, farblosen, bei 180° schmelzenden Blättchen und ist unzweifelhaft verschieden von der durch Sulfoniren des o-Bromcymols erhaltenen und oben beschriebenen *o-Monobrom-p-cymol-(5)-sulfosäure.* Hiernach tritt beim Bromiren der Cymol-m-sulfosäure, das Bromatom nicht in die p-Stellung, sondern in die m-Stellung der Sulfogruppe gegenüber, so dafs in dieser Säure die *(5)-Monobrom-p-cymol-(3)-sulfosäure* repräsentirt sein wird.

W. Kelbe und M. Koschnitzky[2]) liefsen *Brom* auf *p-Cymolsulfosäure* in wässeriger Lösung bei 40 bis 50° einwirken. Es schied sich ein schweres Oel ab, welches von der wässerigen Lösung getrennt wurde. In dieser letzteren fand sich eine Monobromcymolsulfosäure, die als *β-Monobromcymolsulfosäure* bezeichnet wurde. Es wurden einige Salze und

---

[1]) Ber. 1886, 1732; auch dieser JB., weiter unten. — [2]) Ber. 1886, 1730.

das Sulfamid dieser Säure dargestellt. Das *Baryumsalz*, $\{[C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br, SO_{3[2]})]_2Ba\}_2 . 3H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln; das *Kaliumsalz*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br, SO_3K_{[2]}) . H_2O$, farblose, leicht lösliche Nadeln; das *Kupfersalz*, $[C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_3)]_2Cu . 12H_2O$, hellblaue Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_2NH_2)$, sternartig gruppirte, bei 152° schmelzende Nadeln. Aus dem Kaliumsalz liefs sich ein *Monobromcymol* als farbloses, bei 225° siedendes Oel abspalten, welches sich als das *zweite* Bromcymol, $C_6H_3(CH_{3[1]}, Br_{[3]}, CH_{7[4]})$, erwies. Das beim Bromiren der Cymolsulfosäure erhaltene schwere Oel giebt bei der Destillation mit Wasserdampf gewöhnliches *Monobromcymol*, welches, in rauchender Schwefelsäure gelöst, eine in glänzenden Nadeln krystallisirende, als *α-Monobromcymolsulfosäure* bezeichnete Säure liefert. Das *Calciumsalz* der letzteren bildet glänzende, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, ebenso das *Kaliumsalz*; das *Kupfersalz* bläulichweifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln; das *Sulfamid*, $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_2NH_2)$, krystallisirt aus Wasser in feinen, bei 187,5° schmelzenden Nadeln. Die α-Monobromcymolsulfosäure giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak eine Cymolsulfosäure, deren Amid bei 145° schmilzt. Danach ist diese Säure die bisher nicht bekannte zweite *Cymolsulfosäure* von der Constitution $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, SO_3H_{[3]})$. Die Constitution der beiden *Monobromcymolsulfosäuren* wird derart angenommen, dafs der *β-Säure* die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[6]}, SO_3H_{[2]})$ und der *α-Säure* die Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, C_3H_{7[4]}, Br_{[2]}, SO_3H_{[5]})$ zugeschrieben wird.

W. Kelbe und N. v. Czarnomski[1]) studirten die Einwirkung von Brom und Wasser auf die *α-m-Isocymolsulfosäure* und suchten die Constitution der α- und *β-m-Isocymolsulfosäure*[2]) aufzuklären. Bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der α-m-Isocymolsulfosäure entstehen, neben Schwefelsäure und Bromwasserstoff, *α-Monobrom-m-isocymol* und *β-Monobrom-m-isocymolsulfosäure* nach den Gleichungen: $C_{10}H_{13}SO_3H + Br_2 + H_2O = C_{10}H_{13}Br + H_2SO_4 + HBr$ und $C_{10}H_{13}SO_3H$

---

[1]) Ann. Chem. 235, 272. — [2]) JB. f. 1883, 544 und f. 1884, 1338.

$+ Br_2 = C_{10}H_{12}(Br, SO_3H) + HBr$. Bei der Bromirung darf die Temperatur 40° nicht übersteigen. Die von dem α-Brom-m-isocymol getrennte β-Brom-m-isocymolsulfosäure wird in das *Bleisalz* übergeführt. Dasselbe, $(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Pb . H_2O$, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwerer, am leichtesten löslich in 50procentigem Alkohol und krystallisirt in kleinen weifsen Nadeln. Das *Baryumsalz* bildet farblose, kleine Blättchen; das *Kupfersalz* ($+ 4H_2O$) glänzende, grüne Blättchen; das *Kaliumsalz* ($+ H_2O$) weifse, lange, seideglänzende Nadeln. Das *Sulfamid*, $C_{10}H_{12}(Br, SO_2NH_2)$, durch Ueberführen des Kaliumsalzes mittelst Phosphorchlorid in das Sulfochlorid und Behandeln desselben mit Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Wasser in kleinen, undurchsichtigen, bei 162° schmelzenden Blättchen, aus 96procentigem Alkohol in grofsen, durchsichtigen, breiten Nadeln. *α-Monobrom-m-isocumolsulfosäure* wird durch Auflösen von α-Bromisocymol in dem anderhalbfachen Volum rauchender Schwefelsäure erhalten. Sie krystallisirt in dünnen, langen Nadeln, ist sehr hygroskopisch, schmilzt zwischen Fliefspapier getrocknet bei 65°, über Schwefelsäure getrocknet erst bei 126°. Das *Baryumsalz* ($+ 7H_2O$) krystallisirt in zu Warzen vereinten Nadeln; das *Kupfersalz* ($+ 7H_2O$) in kleinen grünen Warzen; das *Kaliumsalz* ($+ H_2O$) in kleinen Nadeln; das *Sulfamid* erscheint aus Alkohol in durchsichtigen, kleinen, bei 170,5° schmelzenden Nadeln. Das reine *α-Monobromisocymol* wird durch trockene Destillation von α-bromisocymolsulfosaurem Ammonium erhalten; es bildet eine fast farblose, stark lichtbrechende, bei 225° siedende Flüssigkeit. *Dibromcymol*, $C_{10}H_{12}Br_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der α-Bromcymolsulfosäure. Die Bromirung erfolgt hier erst bei einer Temperatur von 80°. Das reine Dibromcymol besitzt schwach gelbe Farbe, ist ziemlich stark lichtbrechend und siedet bei 272 bis 273°. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf *α-monobromisocymolsulfosaures Natrium* in alkoholischer Lösung wird *β-cymolsulfosaures Natrium* gebildet, welches in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 8H_2O$, krystallisirt in langen Nadeln; das

Kupfersalz, $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu]_2 . 7 H_2O$, in grün gefärbten Warzen. Das *β-Cymolsulfamid*, $C_{10}H_{13}SO_2-NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, durchsichtigen Warzen, aus Wasser in kleinen Nadeln und schmilz bei 162°. — Eine andere Reihe *β-cymolsulfosaurer Salze* wurde durch Lösen von *m-Isocymol* in concentrirter Schwefelsäure erhalten. Die beiden hierbei entstehenden Sulfosäuren werden durch ihre Baryumsalze getrennt. Das Salz der α-Säure löst sich viel schwieriger als das der β-Säure. Das *β-cymolsulfosaure Baryum*, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 8 H_2O$, ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, es krystallisirt in Nadeln; das *Kupfersalz* ($+ 3^1/_2 H_2O$) krystallisirt in zu Warzen vereinten grünen Nadeln; das *Natriumsalz* ($+ 3 H_2O$) ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser löslich, es erscheint gleichfalls in Nadeln. *β-Cymolsulfamid*, $C_{10}H_{13}-SO_2NH_2$, wird durch Behandeln der freien Säure mit Phosphorchlorid und dann mit Ammoniak erhalten; es krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen Nadeln, schmilzt bei 162° und ist mit demjenigen der entbromten Säure identisch. Das *Bleisalz* ($+ 8 H_2O$) bildet weifse Blättchen; das *Calciumsalz* ($+ 5^1/_2 H_2O$) weifse Nadeln. Bei der Bromirung von *β-m-Isocymolsulfosäure* entsteht eine Bromcymolsulfosäure, welche mit der durch Auflösen von α-Bromcymol in Schwefelsäure gebildeten *α-Monobromcymolsulfosäure* identisch ist. Sie krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden, durchsichtigen Prismen, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_3H) . 3 H_2O$ entspricht. Nachdem die Constitution des α-Bromcymols schon früher von Kelbe[1]) durch seine Ueberführung in Jacobsen's[2]) Brom-m-toluylsäure festgestellt war, wurde in gleicher Weise die Constitution des *β-Monobromcymols* zu ermitteln versucht. Durch Bromiren von α-m-isocymolsulfosaurem Kalium wurde *β-monobrom-m-isocymolsulfosaures Kalium* erhalten, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen reines β-Bromcymol lieferte. Dasselbe ist eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende, bei 224° siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Beim Nitriren mit verdünnter Salpetersäure bei

---

[1]) JB. f. 1882, 446 f. — [2]) JB. f. 1881, 786.

135° ging dasselbe in eine Brom-m-toluylsäure über, welche sich als identisch mit Jacobsen's[1]) *β-Monobromtoluylsäure* erwies.

H. E. Armstrong und W. O. Wynne[2]) setzten die Untersuchung von Armstrong und Graham[3]) über die Einwirkung von Schwefelsäure auf *Naphtalin* fort und studirten die Einwirkung von Chlorsulfosäure auf *Naphtalin-α-* und *β-sulfosäure*. Wenn 1 Mol. Naphtalin und 1 Mol. Chlorsulfosäure auf einander wirken, entsteht nur *Naphtalin-α-monosulfosäure*. Bei der Anwendung von 2 Mol. Chlorsulfosäure ensteht eine *Disulfosäure*, verschieden von den beiden Disulfonsäuren von Ebert und Merz[4]), deren *Sulfochlorid* bei 184° schmilzt und welche mit Phosphorchlorid γ-Dichlornaphtalin giebt. Wahrscheinlich ist die Säure daher die α_1-α_4-Modification, sie wird als *γ-Naphtalindisulfosäure* bezeichnet. Das *Blei-*, *Calcium-* und *Baryumsalz* ähneln den correspondirenden Salzen von Ebert und Merz' β-Säure; das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind weniger löslich als die gleichen Salze von Ebert und Merz' α-Säure. *Naphtalin-(?)-β-disulfosäure* entsteht bei der Einwirkung von 3 Mol. Chlorsulfosäure auf 1 Mol. Naphtalin-β-monosulfosäure. Das *Baryumsalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Ba . 4 H_2O$, und das Kaliumsalz ähneln den correspondirenden β-Monosulfaten; das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(SO_3Na)_2 . 7 H_2O$, bildet lange Nadeln; das *Sulfochlorid* krystallisirt in kurzen, bei 128 bis 129° schmelzenden Prismen.

Dieselben[5]) berichteten über die Einwirkung von Brom auf *Naphtalinsulfosäuren*. Bei der Einwirkung von Brom auf das *Kaliumsalz* von Ebert und Merz' *Naphtalin-β-disulfosäure*[6]) erhielten Sie in gelben Tafeln krystallisirendes *dibromnaphtochinonsulfosaures Kalium*, $C_{10}H_3Br_2(O_2)SO_3K$. Ein *isomeres*, in gelben Nadeln krystallisirendes Salz wurde aus der *α-Disulfosäure* von Ebert und Merz[6]) erhalten. *Naphtalin-β-monosulfosaures Kalium* wurde zuerst in das *Dibromsulfonat* von Jolin[7]) und weiter in

---

[1]) JB. f. 1881, 786. — [2]) Chem. News 54, 255. — [3]) JB. f. 1882, 430 f. [4]) JB. f. 1875, 647; f. 1876, 669 ff. — [5]) Chem. News 54, 256. — [6]) JB. f. 1876, 671. — [7]) JB. f. 1877, 414.

Tetrabromnaphtalinsulfonat, *gebromtes Chinonsulfonat* und *Tetrabromnaphtochinon* verwandelt. Das β-Disulfonat (?) ergab anfangs ein, dem aus der β-Monosulfonsäure isomeres *Dibrommonosulfonat*, bei der weiteren Bromirung dieselben Producte wie diese Säure. *Naphtalin-α-monosulfosäure* liefert als Hauptproduct der Bromirung *Dibromnaphtalin*. Das γ-*Disulfonat* gab bei der Bromirung *Dibrommonosulfonat*, *Dibromchinonsulfonat*, *Dibromnaphtochinon* und *Hexabromnaphtalin*. Hiernach scheint eine α-Sulfogruppe leicht durch Brom ersetzt zu werden, dagegen widersteht eine β-Sulfogruppe der Ersetzung durch Brom, bis der Kern, in welchem sie sich befindet, der Oxydation unterliegt.

K. Arnell[1]) hat die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-*Monochlornaphtalin* untersucht. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf β-Monochlornaphtalin ein, wohl aber ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure. Das Product wird in Wasser gegossen und die Lösung mit Bleicarbonat gesättigt. Man erhält ein schwer und ein leicht lösliches Bleisalz einer *Sulfosäure*. Diejenige *des schwer löslichen Bleisalzes* giebt ein in kleinen Tafeln krystallisirendes *Kaliumsalz* von der Formel $C_{10}H_6ClSO_3K$. Dasselbe geht durch Phosphorchlorid in das *Chlorür*, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, über, welches aus Benzol in strahligen Prismen krystallisirt und bei 108,5 bis 109,5° schmilzt. Phosphorchlorid verwandelt dieses Chlorür in ein bei 135° schmelzendes *Dichlornaphtalin*. Die Säure des leicht löslichen Bleisalzes giebt ein in rhombischen Schuppen krystallisirendes *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6ClSO_3K$. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba . 4 H_2O$, ist schwer löslich und bildet perlmutterglänzende Schuppen. Das *Chlorid*, $C_{10}H_6ClSO_2{-}Cl$, krystallisirt in länglichen Nadeln, schmilzt bei 129° und wird durch Phosphorchlorid in ein bei 61,5° schmelzendes *Dichlornaphtalin* umgewandelt.

P. T. Clève[2]) berichtete über eine neue *Mononitronaphtalin-β-sulfosäure*. Das *Natriumsalz* der *Naphtalin-β-sulfosäure* wurde zu dem Ende nitrirt, aus dem Product das Baryumsalz dargestellt und dieses mit Wasser extrahirt. Das in den ersteren Krystallisationen

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). — [2]) Ber. 1886, 2179.

dabei erhaltene Salz wurde in das Kalisalz verwandelt und dieses in das Chlorid übergeführt. Beim Umkrystallisiren des Chlorids wurden zwei Arten von Krystallen erhalten, die durch Schlämmen getrennt wurden. Die gröfseren Krystalle erwiesen sich als das Chlorid der Nitronaphtalin-β-sulfosäure. Die kleineren, feineren, bei 140° schmelzenden Nädelchen gaben beim Kochen mit Wasser eine neue Säure, welche als *γ-Mononitronaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_3H)$, bezeichnet wurde. Sie ist eine leicht lösliche Masse von gelber Farbe, treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und bildet schwer lösliche Salze. Das *Kaliumsalz* bildet feine, biegsame Nädelchen, das *Silbersalz* wie das *Baryumsalz* ($+ 3H_2O$) blafsgelbe Nädelchen, das *Bleisalz* ($+ 3H_2O$) gelbliche Nadeln, das *Doppelsalz* mit *Bleiacetat*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_3-Pb-CO_2-CH_3)$, weifsliche Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_3-C_2H_5)$, krystallisirt in blafsgelben, feinen, in Alkohol schwer löslichen, bei 114° schmelzenden, das *Chlorid*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_2Cl)$, in blafsgelben, bei 139,5° schmelzenden, das *Amid*, $C_{10}H_6(NO_2, SO_2NH_2)$, in feinen, langen biegsamen, bei 225° schmelzenden Nadeln. *γ-Monoamidonaphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NH_2, SO_3H)$, durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten, bildet kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln. Beim Erhitzen des *γ-Mononitronaphtalinsulfochlorids* mit Phosphorchlorid wurde ein in weifsen, bei 61° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes *Dichlornaphtalin* erhalten, welches demnach denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das aus der δ-Nitronaphtalinsulfosäure erhaltene Dichlornaphtalin [1]). Beide Nitronaphtalin-β-sulfosäuren geben also dasselbe Dichlornaphtalin, wonach im einen oder anderen Falle eine molekulare Umlagerung angenommen werden mufs.

H. E. Armstrong und S. Williamson [2]) untersuchten *α-Mononitro-*, *α-Monobrom-* und *α-Monochlornaphtalinsulfosäure*. Sie fanden, dafs *α-Mononitronaphtalinsulfosäure*, welche Clève [3]) durch Behandeln von Nitronaphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhalten hatte, ebenso leicht bei Anwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure oder von Chlorsulfonsäure entsteht. Das

---

[1]) JB. f. 1878, 857. — [2]) Chem. News 54, 256. — [3]) JB. f. 1875, 648.

Kaliumsalz ist gegen Brom sehr beständig, ein gut charakterisirtes Product konnte bei dieser Reaction nicht erhalten werden. Bei der Destillation mit Kaliumdichromat und Salzsäure ergab es ein bei 111° schmelzendes *Monochlornitronaphtalin* und ein bei 85° schmelzendes *Dichlornitronaphtalin*. In analoger Weise wurde mittelst Kaliumdichromat und Bromwasserstoffsäure ein *Dibromnitronaphtalin* erhalten. Wird *Monobromnaphtalin* mit Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure sulfonirt, so entsteht neben der α_1-α_4-*Bromnaphtalinsulfosäure* eine *isomere* Säure, deren Salze viel löslicher sind wie die der (1:4)-Säure, und deren *Sulfochlorid* in langen, bei 151° schmelzenden Prismen krystallisirt. Beim Sulfoniren von *Monochlornaphtalin* mit Chlorsulfonsäure entsteht gleichfalls eine der (1:4)-Säure *isomere Säure*, deren Salze leicht löslich sind und deren *Sulfochlorid* kurze, dicke, bei 127° schmelzende Prismen bildet. *(1:4)-Monochlornaphtalinsulfosäure* wird leicht von Brom, ebenso *(1 : 4)-Monobromnaphtalinsulfosäure* leicht von Chlor angegriffen; beide ergeben das bei 67° schmelzende *(1 : 4)-Monochlorbromnaphtalin* von Guareschi [1]). Das Hauptproduct der Einwirkung von Brom auf *(1 : 4)-Monobromnaphtalinsulfosäure* ist bei 81° schmelzendes *Dibromnaphtalin*, ein geringer Theil wird in *Dibromnaphtochinonsulfonat* verwandelt.

O. N. Witt [2]) berichtete über eine Untersuchung der verschiedenen bekannten, vom *α-Naphtylamin* sich ableitenden isomeren Sulfosäuren. Er unterwarf folgende drei Säuren, die von Piria [3]) durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Nitronaphtalin dargestellte *Naphtionsäure*, die von Neville und Winther [4]) durch Erhitzen gleicher Moleküle Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180' bis 200° erhaltene *Monoamidonaphtalinsulfosäure* und schliefslich die aus Naphtylamin und überschüssiger Schwefelsäure bereitete *Naphtylaminsulfosäure* einer eingehenden Prüfung, wodurch die Identität dieser drei Säuren zweifellos nachgewiesen wurde. Ein gleiches Resultat lieferte die von Groth und Lehmann angestellte krystallographische

---

[1]) JB. f. 1885, 763. — [2]) Ber. 1886, 55. — [3]) JB. f. 1850, 500. — [4]) JB. f. 1880, 919 (Monoamidonaphtylsulfosäure).

Untersuchung der Natriumsalze der drei Säuren. Die Krystalle sind monosymmetrisch, Combination $A = (100) \infty P \infty$, $i = (011) P \infty$, $m = (\bar{1}11) P$. Für diese Säure schlägt Witt vor, den Namen *Naphtionsäure* beizubehalten. — In einer zweiten Abhandlung [1]) zeigte Er, daſs bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtylamin nicht diese *Naphtionsäure*, sondern eine *isomere* Säure erhalten wird. Scharf getrocknetes und gepulvertes salzsaures *α-Naphtylamin* wurde portionsweise unter Eiskühlung in rauchende Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydridgehalt eingetragen, die Reactionsmasse auf Eis gegossen, die dadurch abgeschiedene rohe Säure abfiltrirt und durch das Calcium- und Natriumsalz gereinigt. Aus letzterem fällen Säuren die freie Säure in schneeweiſsen, käsigen Flocken aus. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heiſsem Wasser, sie besitzt die vierfache Löslichkeit der Naphtionsäure und ist im Gegensatz zu dieser wasserfrei. Ihr *Baryum-*, *Calcium-*, *Natrium*salz sind sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiren in schneeweiſsen, perlmutterglänzenden, weichen Blättchen. Sie verwittern leicht und verlieren beim Stehen im Exsiccator schon ihr Krystallwasser, während die Salze der Naphtionsäure dasselbe erst über 100° C. verlieren. Für diese der Naphtionsäure isomere *α-Naphtylaminsulfosäure* schlägt Witt den Namen *Naphtalidinsulfosäure* vor. Als drittes *Isomere* bezeichnete Er schlieſslich die von Clève [2]) durch Reduction derjenigen Nitronaphtalinsulfosäure, deren Chlorid bei 113° C. schmilzt, erhaltene *Amidonaphtalinsulfosäure*.

In einer dritten Abhandlung suchte O. N. Witt [3]) die durch Clève [4]) für die *Naphtionsäure* wahrscheinlich gemachte α1-α2-Stellung auf anderem Wege zu bestätigen, von der Annahme ausgehend, daſs bei dieser Constitution der Naphtionsäure die von ihr abgeleiteten Azokörper bei der Reduction die Sulfosäure des o-Naphtylendiamins liefern müſsten, welche wiederum in Chinoxalinderivate überzugehen vermöchte. Zu dem Ende wurde das *Congoroth*, das Einwirkungsproduct von *Tetrazodiphenylchlorid* auf *Naphtionsäure*, durch Reduction mit Zinkstaub in ammoniaka-

[1]) Ber. 1886, 578. — [2]) JB. f. 1875, 648 ff. — [3]) Ber. 1886, 1719. — [4]) JB. f. 1876, 676.

lischer Lösung in *Diamidonaphtalinsulfosäure* übergeführt, und zur Umwandlung derselben in ein Chinoxalin die aus 7 g reinem Congoroth bereitete Sulfosäurelösung mit Essigsäure versetzt, bis fast zum Sieden erhitzt und mit einer heifsen Lösung von 4 g *Phenanthrenchinon* in der nöthigen Menge Natriumdisulfitlösung unter Zusatz von Natriumacetat vermischt. Das in feinen, citronengelben Nadeln ausfallende Product erwies sich als *Natriumsalz* einer *Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure*, $C_{24}H_{13}N_2SO_3Na$, welches in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich ist. Die Krystalle verlieren schon unter 100° Krystallwasser, sind entwässert lebhaft orangegelb gefärbt. Verdünnte Säuren fällen aus der Salzlösung die freie Sulfosäure in orangerothen Flocken. Durch rauchende Salpetersäure wird eine *Nitrosulfosäure* erhalten, deren Salze amorph zu sein scheinen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz mit violetter Farbe, die violette Lösung wird beim Erhitzen gelb unter Bildung einer höher sulfirten Substanz. Bei der trockenen Destillation wird das Salz gespalten, das freie Chinoxalin sublimirt, welches sich als identisch erwies mit dem schon bekannten *Diphenylennaphtochinoxalin*. Die Entstehung dieses Chinoxalinderivats beweist, dafs die bei Reduction des *Congoroths* entstehende Sulfosäure den o-Diaminen angehört, wodurch die Stellung der Seitenketten im Congoroth selbst präcisirt und die $\alpha 1$-$\alpha 2$-Stellung der *Naphtionsäure* bestätigt wird.

S. Forsling[1]) erhielt eine *β-Naphtylaminsulfosäure* durch Mischen von β-Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches auf 140°. Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen weifsen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K$, krystallisirt in mikroskopischen wasserfreien Nädelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na . 4H_2O$, verliert schon beim Stehen im Exsiccator das gesammte Wasser. Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung von Alkohol und Aether, worin β-Naphtylaminsulfonsäure auf-

[1]) Ber. 1886, 1715.

geschlämmt war, wurde eine *Diazoverbindung*, $C_{10}H_6(SO_3)N_2$, als mikrokrystallinisches Pulver erhalten. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und Behandeln des Kalisalzes mit Phosphorchlorid liefs sich aus der Diazoverbindung ein bei 128 bis 129° schmelzendes *β-Chlornaphtalinsulfochlorid* erhalten, welches ohne Zweifel identisch ist mit dem von K. Arnell [1]) aus der β-Chlornaphtalinsulfonsäure hergestellten *β-Monochlornaphtalinsulfochlorid*, dessen Schmelzpunkt Er auf 129° angiebt.

Nach J. E. Alen [2]) bildet sich *α-Oxazonaphtalin-α-sulfosäure* beim halbstündigen Erhitzen von α-Nitro-α-naphtalinsulfosäure (37 g) mit einer Lösung von 50 g Kali in Alkohol von 95 Proc. Das Product wird in kochendem Wasser gelöst und so das *Kaliumsalz* der Oxazonaphtalinsulfosäure, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OK_2 . H_2O$, erhalten. Dasselbe ist in heifsem Wasser ziemlich löslich; es krystallisirt in rhombischen Tafeln. Das *Natriumsalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2ONa_2 . 2 H_2O$, krystallisirt ebenfalls in Tafeln, die in Wasser ziemlich löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OBa . H_2O$, ist ein wenig lösliches Krystallpulver. Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OCa . 2 H_2O$, bildet kleine, wenig lösliche Schuppen. Das *Bleisalz*, $(C_{10}H_6{-}SO_3{=}N)_2OPb . 2 H_2O$, krystallisirt in mikroskopischen, wenig löslichen Tafeln. Die freie *Säure*, durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure erhalten, erscheint in kleinen, sehr leicht löslichen Nadeln, in Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

H. E. Armstrong und F. W. Streatfield [3]) wiederholten die Versuche von Armstrong und Graham [4]) über die Bromirung von *β-Naphtolsulfosäure*. Sie wiesen nach, dafs das Endproduct *Naphtochinonbromhydroxysulfonat*, $C_{10}H_3Br(O_2)(OH)SO_3K$, und nicht, wie früher angenommen, *Bromoxylnaphtachinonsulfonat* ist. Das gelbe Nebenproduct, welches erhalten wird, ist *Dibromhydroxynaphtachinon*, $C_{10}H_3Br_2(O_2)OH$. Endlich als drittes Product wird noch *Tetrabromnaphtol* hierbei gebildet.

---

[1]) Dieser JB., S. 1578. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 45, 184 (Corresp.). — [3]) Chem. News 54, 256. — [4]) Vgl. Armstrong, JB. f. 1882, 429 f.

Ad. Claus und O. Schmidt[1]) versuchten im Anschlufs an die früheren Untersuchungen über die Naphtolmonosulfosäuren[2]) auch die Frage nach der Constitution der *β-Naphtol-β-disulfosäure* mittelst der Phosphorpentachlorid-Reaction zu lösen. Wird *β-naphtol-β-disolfosaures Natrium* mit Phosphorchlorid auf dem Wasserbade erhitzt, so geht die Reaction nur bis zur Bildung von *β-Naphtoldisulfochlorid*, welches ein gelbrothes bis röthlichbraunes Oel bildet, ohne jede Spur von Krystallisationsfähigkeit. Dasselbe liefert ein ebenfalls nicht krystallisirendes *Amid*. Erhitzt man jedoch β-naphtol-β-disulfonsaures Natrium mit mehr als 2 Mol. Phosphorchlorid, so entstehen in vorwiegender Menge Phosphorsäureester. Erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr über 200° werden *Dichlornaphtol* und *Trichlornaphtalin* gebildet, denen *Di-* und *Tetrachlornaphtalin* in geringer Menge beigemengt sind. Das *Dichlornaphtol*, $C_{10}H_5Cl_2 . OH$, krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen, farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das der β-Naphtol-β-disulfonsäure entsprechende *Trichlornaphtalin*, $C_{10}H_5Cl_3$, ist in kaltem Alkohol wenig, in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich und krystallisirt in feinen weifsen, bei 90° schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist weder identisch mit dem von Atterberg[3]) noch auch mit dem von Claus und Knyrim[4]) erhaltenen Trichlornaphtalin, welche letztere beide aber wahrscheinlich identisch sind. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,16 im geschlossenen Rohr auf 210° wird das neue Trichlornaphtalin leicht zu einer *Dichlorphtalsäure*, $C_8H_4Cl_2O_4$, oxydirt, welche nicht in feste krystallisirte Form übergeführt werden konnte, sondern eine hellgelbe, halbflüssige Masse von honigartiger Consistenz bildete. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Baryumsalz* krystallisiren gleichfalls nicht, das *Silbersalz* bildet einen in heifsem Wasser ziemlich leicht löslichen, an der Luft sich schnell schwarz färbenden Niederschlag. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wird das

---

1) Ber. 1886, 3172. — 2) JB. f. 1885, 1604 und 1606. — 3) JB. f. 1876, 406 f. — 4) JB. f. 1885, 1606.

Trichlornaphtalin zunächst in *Trichlor-α-naphtochinon* übergeführt, welches aber leicht weiter zu einer *Monochlorphtalsäure* oxydirt wird. Dieses Trichlor-α-naphtochinon giebt mit Anilin ein *Dichlornaphtochinonanilid*, $C_{10}H_3Cl_2O_2-NH-C_6H_5$, welches in Wasser und Aether fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist und in dunkelrothvioletten, bei 228° schmelzenden Krystallblättchen sublimirt. Hierdurch steht fest, dafs in dem Trichlornaphtalin kein Chloratom in α-Stellung steht, sondern dafs ihm die Stellung β_1-β_2-β zukommt.

Die Frankfurter Anilinfarbenfabrik von Gans und Comp. [1]) liefs sich ein Verfahren zur Darstellung einer *β-Naphtol-γ-disulfosäure* aus β-Naphtylamindisulfosäure patentiren. Durch Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure wird die *β-Naphtylaminmonosulfosäure* in die *Disulfosäure* übergeführt, diese diazotirt und die Diazoverbindung langsam in siedendes Wasser mit 2 bis 3 Proc. Schwefelsäuregehalt eingetragen. Nach beendeter Stickstoffentwickelung enthält die Lösung die freie β-Naphtol-γ-disulfosäure, welche entweder als Kaliumsalz abgeschieden, oder unmittelbar in Lösung zur Farbstoffbildung verwendet wird. Die Säure bildet mit Diazoverbindungen eigenthümliche *Farbstoffe*.

Ad. Claus und P. Mielcke [2]) untersuchten *α-Naphtoldisulfosäure* und *α-Naphtoltrisulfosäure* zur Entscheidung der Frage, an welchen Stellen die Sulfogruppen bei Bildung der beiden Säuren in das α-Naphtol eingetreten sind. Durch Erhitzen von α-Naphtol mit dem fünffachen Gewicht rauchender Schwefelsäure entsteht ein Gemisch beider Sulfosäuren, die am leichtesten durch ihre Chloride getrennt werden. Die Reactionsmasse wird daher in Wasser gegossen, mit Kaliumcarbonat neutralisirt, das so erhaltene Gemisch der rohen Kaliumsalze mit dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid auf 150° erhitzt und das Reactionsproduct mit Aether und Wasser behandelt. Das *α-Naphtoldisulfochlorid* ist in Aether leicht löslich und bildet einen hell rothbraun gefärbten Syrup, der auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden

---

[1]) Dingl. pol. J. 260, 48 (Patent); Ber. (Ausz.) 1886, 277 (Patent). — [2]) Ber. 1886, 1182.

konnte. Das *α-Naphtoltrisulfochlorid* ist in Aether nur sehr wenig löslich und bildet kleine glänzende, farblose Krystallblättchen, die in Chloroform, Benzol, Eisessig leicht löslich sind, nicht unzersetzt schmelzen. Um das α-Naphtoldisulfochlorid in das entsprechende Trichlornaphtalin überzuführen, sind 3 Mol. Brom erforderlich. Das so erhaltene *Trichlornaphtalin* bildet farblose, in Chloroform, Aether und heifsem Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 82°; es ist identisch mit dem von Faust und Saame[1]) aus α-Chlornaphtalintetrachlorid erhaltenen Trichlornaphtalin. Anscheinend kommt ihm die Structur α_1-α_2-β zu, eine definitive Entscheidung darüber fehlt aber noch. Zur Darstellung des *Tetrachlornaphtalins* wird das α-Naphtoltrisulfochlorid mit etwas weniger als dem doppelten Gewicht Phosphorchlorid im geschlossenen Rohr auf 210 bis 220° erhitzt. Das Tetrachlornaphtalin wird derart in farblosen, federartig gruppirten Nadeln erhalten, die bei 140° schmelzen, es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Bei der Oxydation wird es in *α-Dichlor-α-naphtochinon* übergeführt. Danach steht fest, dafs im Gegensatz zum β-Naphtol die Sulfonirung beim α-Naphtol an der gleichen Seite des Naphtalinkerns bis zur Substitution sämmtlicher daselbst vorhandener Wasserstoffatome vor sich geht. Beim Erhitzen von *α-Naphtoltrisulfochlorid* mit überschüssigem Phosphorchlorid wird *Perchlornaphtalin*, $C_{10}Cl_8$, erhalten, welches feine farblose, bei 202° schmelzende Nadeln bildet.

Th. Carnelley und J. Schleselman[2]) berichteten über *Amidodiphenylsulfosäure* und vom *Diphenyl* sich ableitende *Azofarbstoffe*. Die *p-Monoamidodiphenylsulfosäure* wurde durch Erhitzen von *Monoamidodiphenyl* (1 Thl.) mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) auf 130° erhalten; sie ist unlöslich in Wasser und schmilzt unter Zersetzung über 300°. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_8(NH_2)SO_3Na . 2H_2O$, bildet farblose, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*, $[C_{12}H_8(NH_2)SO_3]_2Ba . 4H_2O$, krystallisirt in ebenfalls in Wasser wenig löslichen nadel-

---

1) JB. f. 1869, 483 f. — 2) Chem. Soc. J. 49, 380.

förmigen Krystallen. Die von der Amidodiphenylsulfosäure abgeleiteten *Farbstoffe* wurden folgendermafsen erhalten: Die Sulfosäure aus 2 g Amidodiphenyl wurde mit 2 ccm concentrirter Salzsäure und 20 ccm Wasser versetzt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumnitrit in 3 ccm Wasser diazotirt. Hierzu wurde dann allmählich eine alkalische Lösung des betreffenden Phenols gefügt, welche durch Lösen von 0,6 g *Phenol*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, oder von 1 g *α*- oder *β-Naphtol* in 5 ccm Wasser unter Zusatz von $3^1/_2$ g in möglichst wenig Wasser gelöstem Natriumcarbonat zu bereiten war. *Phenol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $HO{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_{12}H_8{-}SO_3Na$, ist ein bernsteingelber, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslicher Niederschlag, der Wolle und besonders Seide schön gelb färbt. Das *Baryumsalz* bildet einen gelbbraunen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. *Resorcin-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $(HO)_2{=}C_6H_3{-}N{=}N{-}C_{12}H_8{-}SO_3Na$, ist ein tief ziegelrother, beim Trocknen gelbbraun werdender Niederschlag, der Wolle und Seide orangeroth färbt. Das *Baryumsalz* ist ein dunkelbrauner, unlöslicher Niederschlag. *Hydrochinon-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $(HO)_2{=}C_6H_3{-}N{=}N{-}C_{12}H_8{-}SO_3Na$, ist auch in kaltem Wasser äusserst leicht löslich, so dafs der Farbstoff nicht in fester Form erhalten wurde. Die wässerige Lösung ist bernsteingelb und färbt Seide ebenso. Das *Baryumsalz* ist ebenfalls leicht löslich in Wasser. *α-Naphtol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $HO{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{12}H_8{-}SO_3Na$, ist ein tief röthlich brauner, fast schwarzer Niederschlag, färbt Wolle und Seide tief röthlich braun, und löst sich auch in kaltem Wasser. *β-Naphtol-p-diazodiphenylsulfosaures Natrium*, $HO{-}C_{10}H_6{-}N{=}N{-}C_{12}H_8{-}SO_3Na$, ist ein rother, in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser leicht löslicher, Wolle und Seide glänzend roth färbender Niederschlag. Das *Baryumsalz* bildet einen dunkelrothen, fast unlöslichen Niederschlag.

R. Otto und A. Rössing [1]) untersuchten das Verhalten der *Alkyldisulfide* und *Alkyldisulfoxyde* (*Ester* der *Thiosulfosäuren*) gegen Kaliumsulfid. Die Alkyldisulfide gehen beim Erhitzen mit

---

[1]) Ber. 1886, 3129.

einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung unter Bildung von Kaliumpolysulfid leicht und schnell in *Kaliummercaptide* über. So wird *Phenyldisulfid* in *Kaliumphenylmercaptid* übergeführt. $(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5–KS + K_2S_2$. Ebenso konnten *p-Tolyldisulfid*, *Benzyldisulfid*, *Aethyldisulfid*, *Amyldisulfid* zu den entsprechenden Mercaptiden reducirt werden. Kaliumdisulfid wirkt auf *Alkyldisulfide* in alkoholischer Lösung nicht ein. Während Kali die Ester der Thiosulfonsäuren in *sulfosaure Salze* und *Alkyldisulfid* spaltet, verseift Kaliumsulfid sie leicht zu Mercaptiden und *thiosulfosauren Salzen*. So ergab *Thiobenzolsulfosäure-Phenyläther* (*Benzoldisulfoxyd*) beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfid Aethyldisulfid und *benzolsulfosaures Kalium*. Ganz analog lassen sich auch *p-Thiotolylsulfosäure-Tolyläther* (*Toluoldisulfoxyd*) und *Thioäthylsulfosäure-Aethyläther* (*Aethyldisulfoxyd*) durch Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung verseifen.

R. Otto studirte im Verein mit C. Böttinger [1]) das Verhalten von *Sulfobenzid* und *Sulfotoluid* gegen schmelzendes *Kali*. Das Sulfobenzid zerfällt danach bei der Einwirkung von schmelzendem Kali unter Bildung von schwefligsaurem Salze im wesentlichen in Phenol und Diphenyl. Daneben entstehen in geringerer Menge Phenylsulfid, Phenylmercaptan und andere nicht definirbare Körper. Beim Schmelzen von *Sulfotoluid* mit Kali entstehen, analog dem Sulfobenzid, im Wesentlichen schweflige Säure, p-Kresol und *Diphenyl*.

R. Otto und J. Mühe [2]) haben *Sulfobenzid-m-monosulfosäure* untersucht. Die Säure entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Sulfobenzid und Schwefelsäurechlorhydrin auf 150°. Das Product wird in Wasser gegossen, in das Baryum- und Bleisalz übergeführt und aus letzterem die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Sulfobenzid-m-monosulfosäure, $C_6H_5–SO_2–C_6H_4–SO_3H$, bidet eine faserig, krystallinische Masse, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether wie Benzol unlöslich ist, unter 100° schmilzt und bei 120° $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser verliert. Das *Kaliumsalz* $(+ H_2O)$ zeigt kleine, glänzende

---

[1]) Ber. 1886, 2425. — [2]) Ber. 1886, 2417.

Blättchen; das *Natriumsalz* (+ 3 H_2O) kleine, zu Warzen vereinte Nadeln; das *Calciumsalz* (+ 7 H_2O) weifse, schwachglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen; das *Baryumsalz* (+ $4^1/_2$ H_2O) zu Warzen vereinte, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln; das *Bleisalz* (+ $3^1/_2$ H_2O) seidenglänzende Nadeln; das *Kupfersalz* (+ $7^1/_2$ H_2O) grünliche, blumenkohlartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Gebilde; das *Chlorid* in Alkohol und Benzol leicht lösliche, bei 98 bis 99° schmelzende weifse Nadeln oder Rhomben; das *Amid* kleine, fettglänzende, in Alkohol lösliche, bei 154° schmelzende Nadeln; das *Anilid* harte, in Benzol, Alkohol, Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche, bei 130 bis 131° schmelzende Warzen. Der *Aethyläther* entsteht bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Chlorid; er krystallisirt in glänzenden, bei 89° schmelzenden Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Der *Phenyläther* bildet kleine, weifse, undeutliche, bei 106° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche Krystalle. Die Constitution der *Sulfobenzidmonosulfosäure* als Metasäure wurde dadurch nachgewiesen, dafs das aus ihr entstehende Phenylsulfon sich als identisch herausstellte mit dem aus der *m-Benzoldisulfosäure* durch Erhitzen mit *Benzol* bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid sich bildenden *Phenylsulfon*. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Eisessig schwer löslich und krystallisirt in undeutlichen, mikroskopischen, bei 190 bis 191° schmelzenden Nadeln. Die *Sulfobenzidmonosulfosäure* giebt beim Behandeln mit Chlor, ebenso bei der Einwirkung von Phosphorchlorid gechlorte Benzole; Brom sowie nascirender Wasserstoff wirken nicht ein; Kaliumpermanganat zerstört sie vollständig. Zu erwähnen ist noch, dafs nach Messungen von Koebig das *Chloranhydrid* der *Benzol-m-disulfosäure* monosymmetrisch krystallisirt. Das Axenverhältnifs ist: $a:b:c = 1{,}1991:1:0{,}8688$; $\beta = 85^0\,44'$; die Krystalle sind dick, tafelförmig nach b (010)∞𝔓∞; die optische Axenebene ist b (010).

R. Otto und A. Rössing[1]) erhielten *Sulfobenziddisulfosäure*

[1]) Ber. 1886, 3124.

durch Erhitzen von *Sulfobenzid* (1 Mol.) mit Schwefelsäurechlorhydrin (2 Mol.) auf 150 bis 160° nach der Gleichung $C_{12}H_{10}SO_2 + 2SO_2(OH)Cl = C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2 + 2HCl$. Es entsteht hierbei nur eine einzige Disulfosäure. Die aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Sulfobenziddisulfosäure*, $C_{12}H_8(SO_3H)_2SO_2$, bleibt beim Stehen über Schwefelsäure als gelbliche, faserige, an der Luft zerfliefsliche Masse zurück; sie ist in Wasser, Alkohol leicht löslich, in Aether, Benzol unlöslich und bildet nur neutrale Salze, nämlich: *Kaliumsalz* ($+H_2O$), in Wasser sehr leicht löslich, kleine glänzende Blättchen; *Natriumsalz* ($+3H_2O$) leicht lösliche Blättchen; *Calciumsalz* ($+6^1/_2H_2O$) leicht lösliche Blättchen; *Baryumsalz* ($+5H_2O$) undeutliche, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle; *Kupfersalz* ($+3^1/_2H_2O$) blaugrüne Warzen; *Bleisalz* ($+3H_2O$) concentrisch gruppirte weifse Nadeln. Das *Chlorid* bildet in Wasser, Aether unlösliche, in Alkohol, Benzol leicht lösliche, kleine, fast fettglänzende, bei 175 bis 176° schmelzende Blättchen; das *Amid* in siedendem Wasser schwer, in Alkohol leichter, in Aether, Benzol fast unlösliche, bei 242° schmelzende Nadeln; das *Anilid* bei 212° schmelzende, glänzende, weifse Blättchen. Der *Aethyläther*, in geringer Menge bei Einwirkung von Natriumäthylat auf das *Chlorid* in siedendem Alkohol entstehend, hinterbleibt aus der ätherischen Lösung als eisblumenähnliche, bei 81 bis 82° schmelzende Masse; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich und zerfällt schon beim Stehen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten. Bei der versuchten Ueberführung der Sulfobenziddisulfosäure in ihr Diphenylsulfon durch Erhitzen mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 200° wurden meist harzige Producte erhalten, aus denen nur eine geringe Menge undeutlicher, bei 192 bis 193° schmelzender Krystalle abgeschieden wurden, die bei der Analyse für das *Diphenylsulfon*, $SO_2 = (-C_6H_4-SO_2-C_6H_5, -C_6H_4-SO_2-C_6H_5)$, annähernd stimmende Zahlen ergaben. Versuche, das *Sulfobenzid* in eine *Trisulfonsäure* überzuführen, hatten nur negatives Resultat.

Da für die *Sulfobenzidmonosulfosäure*[1]) die Constitution als Metasäure, $SO_{2[1]}=(-C_6H_5,-C_5H_4SO_3H_{[3]})$, nachgewiesen ist, läfst sich aus der Leichtigkeit, mit der diese Säure in die Disulfosäure übergeht sowie aus der Gleichwerthigkeit der beiden Phenylradicale im Sulfobenzid schliefsen, dafs bei der Bildung der Disulfosäure aus der Monosulfonsäure die Gruppe SO_3H in das intacte Radical C_6H_5 und zu der Gruppe SO_2 in dieselbe Stellung tritt, wie die schon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach stellt die Säure wahrscheinlich die *m-Disulfosäure* des *Sulfobenzids*, $SO_{2[1]}=(-C_6H_4SO_3H_{[3]},-C_6H_4SO_3H_{[3]})$, vor.

F. Bender und G. Schultz[2]) berichteten über *Diamidostilben* und *Diamidostilbendisulfosäure*. Sie beobachteten bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf *p-Mononitrotoluol-o-sulfosäure*, wenn von Anfang an stark gekocht und Aetzlauge im Ueberschufs angewandt wurde, neben der Bildung der *Toluidindisulfosäure* das Auftreten einer neuen, in Wasser sehr schwer löslichen Säure. Die Bildung dieser Säure verläuft in zwei Phasen; es entsteht zunächst durch Einwirkung des Alkali auf die p-Nitrotoluol-o-sulfosäure ein schwer lösliches, braunroth gefärbtes Condensationsproduct, welches weiter durch den Zinkstaub zu der neuen Säure reducirt wird. Zu ihrer Darstellung wurden 50 g p-Nitrotoluol-o-sulfosaures Natrium in kochendem Wasser gelöst und unter Kochen 100 ccm Natronlauge von 33 Proc. NaOH zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich rothbraun färbte. Es wurde Wasser zugesetzt, allmählich 50 g Zinkstaub zugefügt und gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr roth sich färbte, sondern entfärbt blieb. Salzsäurezusatz schied die neue Säure ab. Dieselbe ist in Wasser fast unlöslich, sie bildet mikroskopische, lanzettförmige Nadeln, ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie erwies sich als *Diamidostilbendisulfosäure*, $C_6H_3(NH_{2[4]},SO_3H_{[2]},CH_{[1]}=CH_{[1]},SO_3H_{[2]},NH_{2[4]})C_6H_3$. Wahrscheinlich wird aus der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure zunächt eine Azo- oder eher noch eine Azoxystilbendisulfosäure gebildet, welche durch den Zinkstaub in die Amidosulfosäure verwandelt wird. In

---

[1]) Dieser JB. S. 1589. — [2]) Ber. 1886, 3234.

analoger Weise wurde p-Nitrotoluol in *Di-p-amidostilben* übergeführt, welches sich als indentisch erwies mit der von Klinger[1]) durch Reduction des durch Einwirkung von Natriummethylat auf p-Nitrotoluol gebildeten Condensationsproductes mit Zinnchlorür erhaltenen und als *Diamidobenzyltoluol* bezeichneten Base. Das *Di-p-amidostilben* schmolz bei 227°, die *Acetylverbindung* bei 312°. Die aus der Diamidostilbendisulfosäure und ebenso die aus dem Diamidostilben hervorgehenden *Azofarbstoffe* haben die Eigenschaft, Pflanzenfasern direct im Seifenbade zu färben.

Ad. Claus und P. Stegelitz[2]) berichteten über das aus der *Chinolin-p-sulfosäure* entstehende *Betaïn* und stellten Doppelsalze desselben dar. *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïn*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_7H_7 . 2\,H_2O$, wird durch Digeriren von *Chinolin-p-sulfosaurem Silber* mit *Benzylchlorid* oder *-bromid* auf dem Wasserbade erhalten. Es krystallisirt aus Aether in grofsen, glänzenden Krystallen, welche nach Messungen von J. Beckenkamp[3]) dem monosymmetrischen System angehören. (Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}8411 : 1 : 0{,}1778$, gemessener Winkel $\beta = 123° 39'$.) Mit Säuren im Ueberschufs bildet es unbeständige Salze. Aus dem Betaïn wird die Sulfosäure weder durch Alkalien, noch durch Aetzbaryt oder Silberoxyd, noch durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr regenerirt. *Chinolin-p-sulfoäthylbetaïnjodjodkalium*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_2H_5 . KJ . J_3$, wird durch Einwirkung überschüssiger *Jodjodkalium*lösung auf eine concentrirte wässerige Lösung des *Betaïns* erhalten in braunen, metallisch glänzenden Krystallnadeln. Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle Jod, ebenso löst sich die Verbindung nur unter Zersetzung in Wasser. Die entsprechende *Brom*verbindung krystallisirt in prachtvollen, goldgelben Nadeln. *Chinolin-p-sulfobenzylbetaïnjodjodkalium*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_7H_7 . KJ . J_3$, in analoger Weise erhalten, bildet bläulich metallisch schillernde Krystallnadeln, die bei 100° 1 Atom Jod abgeben. Die entsprechende *Brom*verbindung bildet kleine, gelbe, sehr leicht veränderliche Nädelchen. Auch *Chinolin-p-sulfosäure* selbst giebt mit *Jodjodkalium* eine Doppel

[1]) JB. f. 1883, 615 (Toluylenamin). — [2]) Ber. 1886, 920. — [3]) Zeitschr. Kryst. 12, 159.

verbindung, welche in prachtvoll grün, metallisch glänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselben verlieren bei 100° nur Wasser und geben erst bei 200° Jod ab. Die Analyse führte zu einer Formel $(C_9H_6{=}N{-}SO_3H)_{16} . 4\,KJ . J_5 . 6\,H_2O$. Mit *Quecksilberchlorid*, *Cadmiumchlorid* etc. geben die *Betaïne* der *Chinolin-p-sulfosäure* krystallinische Verbindungen. *Chinolin-p-sulfoäthylbetaïn-Quecksilberchlorid*, $C_9H_6{=}N{-}SO_3{-}C_2H_5 . HgCl_2$, bildet, aus Wasser krystallisirt, lange, farblose Nadeln, die noch nicht bei 250° schmelzen.

Ad. Claus und P. Küttner[1]) versuchten vergeblich, *Betaïne* der *Chinolin-o-sulfosäure* darzustellen. Jodäthyl, überhaupt Halogenalkyle, wirken auf das trockene Silbersalz der *Chinolin-o-sulfosäure* erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° ein. Das Product war aber nicht, wie erwartet wurde, das Betaïn, sondern *Chinolin-o-sulfosäure-Aethyläther*, welcher in farblosen, zu Büscheln gruppirten, bei 66° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich ist. Alle Versuche, den Aether zu dem isomeren Betaïn umzulagern, sind erfolglos geblieben. Während die Chinolin-p-sulfosäure (S. 1592) nur Betaïne, keine Ester bildet, vermag demnach die isomere Chinolin-o-sulfosäure keine Betaïne, sondern nur Ester zu bilden. Während ferner das Chlorid der Chinolin-p-sulfosäure nicht erhalten werden konnte, bildet sich das *Chlorid* der *Chinolin-o-sulfosäure*, $C_9H_6{=}N{-}SO_2Cl$, leicht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure. Dasselbe zeigt in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, farblose Krystallnadeln, welche bei 124° schmelzen und von Wasser nur langsam zersetzt werden.

Dieselben[2]) berichteten ferner über die Einwirkung von Brom auf *Chinolinsulfosäuren*. Läfst man Brom in der Kälte in eine wässerige Lösung von *Chinolin-o-sulfosäure* eintropfen, so wird auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom aufgenommen; es scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher ein sehr wenig beständiges Additionsproduct von Brom an Chinolin-o-

---

[1]) Ber. 1886, 925. — [2]) Ber. 1886, 2882.

sulfosäure zu sein scheint. Reagirt aber Brom bei Wasserbadtemperatur auf die Säure, so werden 3 Mol. Brom aufgenommen; das Reactionsproduct ist *Tribromchinolin*, $C_9H_4Br_3N$. Dasselbe krystallisirt aus Chloroform in feinen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 198° schmelzen, in Aether und heifsem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Auf die *Chinolin-p-sulfosäure* wirkt Brom in der Kälte derart ein, dafs 2 Mol. davon aufgenommen werden, und ein *Dibromchinolin*, $C_9H_5Br_2N$, gebildet wird, welches aus Aether krystallisirt, lange, farblose, bei 124° C. schmelzende Krystallnadeln bildet. Bei der Oxydation liefert dieses Dibromchinolin eine *Monobrompyridindicarbonsäure*, woraus folgt, dafs in diesem *Dibromchinolin* ein Bromatom am Benzolkern und das andere am Pyridinkern, und zwar in der γ-Stellung, angelagert ist. Läfst man 3 Mol. Brom im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur auf *Chinolin-p-sulfosäure* einwirken, wird ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, bei 170° schmelzendes *Tribromchinolin* erhalten. Dasselbe ist aber unzweifelhaft verschieden von dem aus der Chinolin-o-sulfosäure erhaltenen Tribromchinolin. Concentrirte rauchende Salpetersäure wirkt bei 100° nicht auf *Chinolin-o-sulfosäure* ein, sondern erst bei 160° im geschlossenen Rohr; es wird hierdurch *o-Mononitrochinolin* gebildet, welches aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 98° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In diesem Falle ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dafs beim Verdrängen der Sulfogruppe die eintretende Nitrogruppe in den Chinolinkern glatt an die Stelle tritt, welche vorher die Sulfogruppe eingenommen hatte.

W. La Coste und Fr. Valeur[1]) stellten *Chinolindisulfosäuren* und Derivate dar. Chinolinmonosulfosäure wurde zu dem Ende mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 18 Stunden hindurch auf 250° erhitzt, der Rohrinhalt mit Wasser gekocht, mit Kalkmilch gesättigt und die Kalksalzlösung mit Baryumacetat behandelt. Beim Kochen der Baryumsalzlösung fällt das eine Baryumsalz aus, das andere kry-

---

[1]) Ber. 1886, 995.

stallisirt erst beim Erkalten aus der Lösung aus. Die Baryumsalze geben mit Schwefelsäure die freien Säuren; die Säure, deren Baryumsalz leicht löslich ist, wird mit *α-Chinolindisulfosäure*, diejenige, deren Baryumsalz schwer löslich ist, mit *β-Chinolindisulfosäure* bezeichnet. *α-Chinolindisulfosäure*, $C_9H_5N(SO_3H)_2 . 3H_2O$, krystallisirt in hellgelb gefärbten Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich sind. Das *Baryumsalz* ($+ 3H_2O$) bildet farblose, kurze, feine Nadeln. *α-Oxychinolinsulfosäure*, $C_9H_5N(OH)SO_3H . H_2O$, wird durch Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit Aetznatron bei 160° und Zersetzen des Productes mit Schwefelsäure erhalten. Die neue Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leichter löslich und krystallisirt in hellgelben Flocken. *α-Dioxychinolin*, $C_9H_5N(OH)_2$, erhält man durch Schmelzen von α-chinolindisulfosaurem Kalium mit der fünffachen Menge Aetznatron bei 260°. Die Base ist in Aether leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen weifsen Nadeln, die sich an der Luft bald oxydiren und gelb färben. Mit Säuren bildet sie sehr beständige Salze. *β-Chinolindisulfosäure* $[C_9H_5N(SO_3H)_2]_2 . 3H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln. Das *Baryumsalz* ($+ 2H_2O$) bildet ein weifses amorphes Pulver. *β-Oxychinolinsulfosäure*, $C_9H_5N(OH)SO_3H . H_2O$, in analoger Weise wie die α-Verbindung erhalten, krystallisirt in schönen gelben Blättchen. Die Methode der Gewinnung von β-Dioxychinolin weicht etwas von derjenigen der α-Verbindung ab.

Organometallverbindungen.

O. Wallach [1]) stellte *fluorirte Kohlenwasserstoffe* der *aromatischen Reihe* dar, durch Zusammenbringen der betreffenden *Diazoamidoverbindungen* mit wässeriger *Fluorwasserstoffsäure.*

[1]) Ann. Chem. 235 255.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl, wurde aus *Benzoldiazopiperidid*[1]) und Fluorwasserstoffsäure erhalten. Da dasselbe sehr flüchtig ist, mufs mit besonderen Kühlvorrichtungen gearbeitet werden. Es siedet bei 84 bis 85°, hat bei 20° das spec. Gewicht 1,024, riecht ähnlich wie Benzol und Chlorbenzol. In geringerer Menge entsteht Fluorbenzol beim Erwärmen von *fluorwasserstoffsaurem Diazobenzol* mit rauchender Flufssäure. *p-Fluortoluol*, $C_6H_4(CH_3)-Fl$, wurde in analoger Weise aus dem *Toluol-p-diazopiperidid* erhalten; es siedet bei 116 bis 117° und riecht ähnlich wie Benzonitril. Bei der Oxydation mit Chromsäure im geschlossenen Rohr bei 160° geht es in bei 181 bis 182° schmelzende *Fluorbenzoësäure* über. *p-Fluornitrobenzol* aus *Mononitrobenzol-p-diazopiperidid* erhalten, bildet eine schwere, nach Bittermandelöl riechende, in Wasser untersinkende, bei 204 bis 206° siedende Flüssigkeit, die schon bei 0° fest wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 23 bis 24°, das spec. Gewicht des geschmolzenen p-Fluornitrobenzols ist 1,326. Zu demselben Fluornitrobenzol gelangt man auch durch directes Nitriren von *Fluorbenzol*. *m-Fluoranilin*, $C_6H_4(Fl, NH_2)$, entsteht aus *Acetamidobenzol-p-diazopiperidid* und Flufssäure; es ist eine ölige, dem Anilin ähnlich riechende, in Wasser schwer lösliche und darin untersinkende Flüssigkeit. *p-Fluoranilin*, durch Reduction des *p-Fluornitrobenzols* mit Stannochlorid und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten, bildet eine ölige, in Wasser etwas lösliche, wie Anilin riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,153 bei 25° und dem Siedepunkt 185 bis 189°. Die *Salze* des p-Fluoranilins krystallisiren leicht, das Sulfat bildet kleine Krystallschüppchen, *Nitrat* und *Chlorhydrat* grofse, wohl ausgebildete Krystalle, das *Platinsalz* feine, gelbe Nädelchen. *p-Fluoranilin* giebt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein krystallinisches, in kaltem Wasser kaum lösliches, in Alkohol leicht lösliches *Acetfluoranilid*. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Ersetzung von Wasserstoff durch *Fluor* den Siedepunkt der Verbindung sehr wenig, das specifische Gewicht aber sehr erheblich verändert.

---

[1]) Aus Diazobenzolchlorid und Piperidin.

H. Stolte[1]) beschrieb organische *Selenverbindungen*. *Selencyansäure-Methyläther*, CH_3SeCN, wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf in Methylalkohol gelöstes *Kaliumselencyanid* erhalten. Es ist ein in Wasser unlösliches, darin untersinkendes, leicht bewegliches, schwach gelb gefärbtes, bei 158° siedendes Oel von intensiv widerwärtigem Geruch. Versuche, den Selencyansäure-Methyläther zu polymerisiren, führten nicht zum Ziel. *Selencyanursäure-Trimethyläther* $(CNSeCH_3)_3$ wurde daher durch Einwirkung von *Natriumselenid* auf Cyanurchlorid dargestellt. Das Reactionsproduct schied auf Zusatz von Säure eine röthlich gefärbte amorphe Subsanz ab, welche sich als *Selencyanursäure* erwies. Die schwach alkalische Lösung der Säure gab beim Stehen mit *Jodmethyl* den Selencyanursäure-Methyläther, welcher sich aus der Lösung in gelben, bei 174° schmelzenden Flocken abschied. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak spaltet er sich in Melamin und Selenmercaptan. *Monophenylselenharnstoff*, $NH_2-CSe-NHC_6H_5$, entstand beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Benzollösung von *Phenylcyanid*. Er bildet weifse, bei 182° schmelzende Krystalle. *Diphenylselenharnstoff* durch Erwärmen der Monoverbindung mit Anilin zu erhalten, gelang nicht.

A. Polis[2]) setzte seine Arbeit über *aromatische Siliciumverbindungen*[3]) fort. Für die Darstellung von *Siliciumtetraphenyl* ergab sich, dafs ein kleiner Ueberschufs von Siliciumchlorid direct ein sehr reines Siliciumtetraphenyl in fast theoretischer Menge resultiren läfst, dafs ferner der Zusatz von Essigäther durch Hinzufügen einer kleinen Menge Siliciumtetraphenyl ersetzt werden kann. Nach Messungen von Arzruni gehören die Krystalle dem tetragonalen System an ($a:c = 1:0{,}43969$). *Siliciumtetraphenyl* hat das spec. Gewicht 1,078 bei 20°, schmilzt bei 233°, ist in Aether, Alkohol schwer löslich, leichter in Chloroform, Aceton, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, am leichtesten in Chlorbenzol und heifsem Benzol. Es löst sich unverändert in concentrirter heifser Schwefelsäure; rauchende Schwefelsäure bildet Sulfonsäuren; Salzsäure wirkt nicht ein.

---

[1]) Ber. 1886, 1577. — [2]) Ber. 1886, 1012. — [3]) JB. f. 1885, 1611.

Bei der Einwirkung von Brom (4 Mol.) auf Siliciumtetraphenyl (1 Mol.) in Chloroformlösung wurden neben Monobrombenzol zwei Producte erhalten, ein bromhaltiges, welches noch nicht näher untersucht wurde und ein bromfreies, welches sich als eine *Trisilicobenzoylkieselsäure*, $SiO_3(OSiC_6H_5)3OH$, erwies. Dieselbe stellte ein weifses, lockeres, nicht schmelzendes und nicht flüchtiges Pulver vor, leicht löslich in Aether, Chloroform, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther und Eisessig. Es löst sich in concentrirter Kalilauge, ohne beim Ansäuern mit Salzsäure wieder auszufallen. Salze der Säure darzustellen, gelang nicht. *Siliciumtetranitrophenyl*, $Si(C_6H_4NO_2)_4$, wurde durch Nitriren von Siliciumtetraphenyl (10 Thln.) mit rauchender Salpetersäure (60 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (80 Thln.) unter Eiskühlung erhalten. Es ist ein schwach gelb gefärbtes, zwischen 93 und 105° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heifsem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Siliciumtetraphenyl* wird je nach den angewandten Mengenverhältnissen *Tri-* oder *Diphenylsiliciumchlorid* erhalten. 1) $(C_6H_5)_4Si + PCl_5 = (C_6H_5)_3SiCl + C_6H_5Cl + PCl_3$, 2) $(C_6H_5)_4Si + 2PCl_5 = (C_6H_5)_2SiCl_2 + 2C_6H_5Cl + 2PCl_3$. *Triphenylsiliciumchlorid* (*Silicotriphenylcarbinolchlorid*), $(C_6H_5)_3SiCl$, krystallisirt aus Ligroïn in kleinen farblosen Krystallen, die an der Luft schwach rauchen, bei 88 bis 89° schmelzen, unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren, bei gewöhnlichem Druck destillirt sich zersetzen, in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind und sich in absolutem Alkohol unter Bildung des entsprechenden Esters lösen. *Diphenylsiliciumchlorid*, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, bildet eine farblose, unter einem Druck von 90 mm bei 230 bis 237° siedende Flüssigkeit. *Silicotriphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3SiOH$, durch Kochen des Chlorids mit Wasser unter Ammoniakzusatz gewonnen, bildet farblose, durchsichtige, bei 139 bis 141° schmelzende, unzersetzt destillirbare, in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht lösliche Krystalle. *p-Siliciumtetratolyl*, $(C_7H_7)_4Si$, dessen Darstellung schon früher (l. c.) angegeben, bildet durchsichtige, farb-

lose Krystalle vom spec. Gewicht 1,0793 bei 20° und dem Schmelzpunkt 228°, welche nach Messungen von Arzruni dem monosymmetrischen System angehören (Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}126\,16 : 1 : 0{,}941\,96$, gemessener Winkel $ac\ (\beta) = 71^{\circ}\,9^{1}/_{2}'$). Es ist in Aether schwer löslich, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, sehr leicht in Benzol, siedet unzersetzt bei 450° und zersetzt sich mit rauchender Salpetersäure in Kieselsäure und p-Dinitrotoluol. *m-Tetratolylsilicium* analog der p-Verbindung erhalten, bildet lange, prismatische, nach Messungen von Arzruni monosymmetrische Krystalle vom spec. Gewicht 1,1188 bei 20° und vom Schmelzpunkte 150,8°. Es siedet unzersetzt über 550°, ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Petroläther, Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. *Siliciumtetrabenzyl*, $(C_6H_5-CH_2)_4Si$, dessen Darstellung auch schon früher angegeben, krystallisirt in grofsen, farblosen, nach Messungen von Arzruni monosymmetrischen Krystallen vom spec. Gewichte 1,0776 bei 20°. Es schmilzt bei 127,5°, siedet über 550° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heifsem Benzol und Chloroform.

J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) stellten im Verfolg Ihrer[2]) Studien über Aluminiumalkohole *Aluminium-o-kresylate* dar und untersuchten ihre Zersetzungsproducte durch Hitze. *o-Kresol* wurde mit einem Ueberschufs dünner Aluminiumfeile gekocht und das Product durch ein Drahtnetz filtrirt, wonach es beim Erkalten zu einer schwarzen, glasigen Masse erstarrte. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $6\,C_7H_7-OH + 2\,Al = Al_2(C_7H_7O)6 + 3\,H_2$. Der *Aluminium-o-kresyläther* löst sich leicht in Benzol zu einer dunkelgrünlichen Flüssigkeit, welche sich an der Luft zersetzt; ebenso wird er durch Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Thonerdehydrat zerlegt. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur zerfällt er in Aluminium, etwas theerige und kohlige Substanz und ein dunkelbraunes, flüssiges

---

[1]) Chem. Soc. J. 49, 25. — [2]) JB. f. 1876, 329; f. 1880, 379; f. 1881, 889; f. 1882, 1035 ff.



Destillat. Das Destillat wurde fractionirt und in drei zwischen 140 und 200°, zwischen 200 und 300° und über 300° siedende Fractionen getrennt. Die zwischen 140 und 200° siedende Fraction bestand der Hauptsache nach aus zurückgebildetem o-Kresol. Aus der zwischen 200° und 300° siedenden Fraction wurde eine farblose, mäfsig bewegliche, zwischen 272° und 278° siedende Flüssigkeit heraus fractionirt, deren Geruch dem des p- und m-Kresyläthers sehr ähnelte. Die Annahme lag nahe, dafs *o-Kresyläther* vorlag. Aus dem über 300° siedenden Antheil wurde eine geringe Menge einer in farblosen Tafeln krystallisirenden Substanz abgeschieden, deren Analyse zu der Formel $C_{15}H_{14}O$ führte. Der Körper ist entweder identisch oder isomer mit den aus dem Aluminium-p- und m-kresylat erhaltenen sogenannten Ketonen. — Die Einwirkung von Hitze auf *Aluminium-o-kresylat* verläuft im Allgemeinen in gleicher Weise wie beim p- und m-Kresylat [1]). Auch hier wird *Kresylalkohol* resp. *Kresyläther*, und neben anderen nicht isolirten Producten ein krystallisirter *Körper* von der Formel $C_{15}H_{14}O$ gebildet. — Insofern ist nur eine Verschiedenheit bei der Einwirkung von Hitze auf die Aluminiumkresylate vorhanden, als die Zersetzung bei den verschiedenen Verbindungen bei sehr verschiedenen Temperaturen erfolgt, und ebenso die Isomeren dabei sehr verschiedene Mengen an sogenannten *Ketonen* ergeben.

E. A. Letts und N. Collie [2]) berichten über eine neue Methode zur Darstellung von *Zinntetraäthyl*. Sie erhielten bei der Darstellung von *Zinkäthyl* nach der Methode von Gladstone und Tribe [3]) als Nebenproduct Zinntetraäthyl und suchten auf diese Entdeckung eine einfachere Methode zur Darstellung des Zinntetraäthyls zu gründen. Ein Versuch zeigte, dafs auch bei einer zinnreichen Zinklegirung beträchtliche Mengen von Zinntetraäthyl erhalten wurden, und fanden Sie, dafs stets ungefähr 50 Proc. des Zinns in Zinntetraäthyl umgewandelt wurden, wenn der Gehalt des Zinks an Zinn nicht über 20 bis 60 Proc. hinaus-

---

[1]) JB. f. 1882, 1037 u. 1040. — [2]) Phil. Mag. [5] 22, 41. — [3]) JB. f. 1879, 135.

ging. Sie fanden ferner, dafs eine Legirung von *Zink* und *Zinn* nicht nothwendig vorhanden zu sein braucht. Jodäthyl wirkte auf eine mit gepulvertem Zinn versetzte *Zinkkupfer*verbindung ebenfalls unter Bildung von *Zinntetraäthyl* ein. Dagegen scheint zu dessen Bildung die anfängliche Bildung von *Zinkäthyljodid* nöthig zu sein. Beim Erhitzen des letzteren mit dem halben Gewicht gepulverten Zinns destillirte fast reines *Zinntetraäthyl* über. Wenn auch die Bedingungen nicht vollständig festgestellt sind, wie die gröfstmöglichste Ausbeute an Zinntetraäthyl zu erhalten, so steht doch fest, dafs man anfangs suchen mufs, durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Zinkkupferverbindung die gröfstmöglichste Ausbeute an Zinkäthyljodid zu erhalten, welches dann mit gepulvertem Zinn auf 150 bis 160° erhitzt wird, bis die Reaction beendet ist. Bei der Untersuchung der Einwirkung von *Jodäthyl* auf *Wismuth-*, *Aluminium-*, *Antimon-* und *Blei*-haltiges *Zink* wurde keine Spur einer Organometallverbindung erhalten, was sich wohl daraus erklärt, dafs *Zinntetraäthyl* bei höheren Temperaturen beständig ist, während die Organometallverbindungen von Wismuth, Aluminium, Antimon, Blei sich bei höherer Temperatur zersetzen.

S. M. Jörgensen[1]) veröffentlichte eine Untersuchung über *Platinbasen.* Vom *Pyridin* ausgehend stellte Er folgende Salze dar: *Silberpyridinnitrat*, $(Ag . 2 C_5H_5N)NO_3$ und $(Ag . 3 C_5H_5N)NO_3$. Das erstere wird aus einer mit 4 Mol. *Pyridin* versetzten Silbernitratlösung durch Aether ausgefällt, es bildet weifse Nadeln, welche bei 100° 2 Mol. *Pyridin* verlieren. Letzteres krystallisirt aus einer Lösung von 5 Thln. Silbernitrat in 10 Thln. Pyridin nach längerem Stehen anscheinend in Rhomboëdern aus. *Cupriddipyridinsulfat*, $(Cu . 4 C_5H_5N)SO_4$, wird aus einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung mit überschüssigem Pyridin als tiefblauer, krystallinischer, bei 100° 3 Mol. Pyridin verlierender Niederschlag erhalten. *Cupriddipyridindithionat*, $(Cu . 4 C_5H_5N)S_2O_6$, entsteht, wenn die dunkelblaue Lösung von 5 g Kupfervitriol in 7 g Pyridin und 50 ccm Wasser mit 5,5 g Natrium-

[1]) J. pr. Chem. [2] **33**, 489.

dithionat versetzt wird; es fällt in prächtigen, blauen rhombischen Tafeln nieder und zersetzt sich langsam an der Luft. *Platosemidipyridinchlorid*, [Pt.$(C_5H_5N)_2$Cl]Cl, scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm kaltem Wasser mit einer Lösung von 3,7 g Pyridin in 25 ccm Wasser erst nach längerem Stehen aus als schwefelgelber krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in rhombischen Tafeln krystallisirt. Isomer mit ihm ist das *Platosopyridinchlorid*, (Pt . 2 C_5H_5N)Cl_2, welches durch Erhitzen von dem unten beschriebenen Platodipyridinchlorid mit überschüssiger Salzsäure erhalten wird. Es ist in kaltem Wasser noch weniger löslich als das Platosemidipyridinchlorid, aus heifser wässeriger Lösung krystallisirt es in sternförmig gruppirten, spitzgezahnten Nadeln. *Platodipyridinchlorid*, (Pt.4 C_5H_5N)Cl_2.3 H_2O, bildet sich beim Lösen von Platosemidipyridinchlorid resp. Platosopyridinchlorid in wässerigem Pyridin und wird aus dieser Lösung durch Alkohol und Aether als weifses Krystallpulver gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Kaliumplatinchlorür einen chamoisgefärbten Niederschlag von *Platodipyridinchlorid-Platinchlorür*, (Pt . 4 C_5H_5N)Cl_2 . $PtCl_2$. *Platopyridinamminchlorid α*, (Pt . 2 C_5H_5N)Cl . 2 NH_3 . Cl, wurde nicht in reinem Zustande erhalten; es bildet mit *Platinchlorür* flache, lange, glänzende, carmoisinrothe Nadeln von schwachem aber deutlichem Dichroismus. *Platopyridinamminchlorid β*, Pt(C_5H_5N . NH_3Cl$)_2$. H_2O, durch Lösen von Platosamminchlorid in verdünntem Pyridin und Fällen mit Weingeist erhalten, bildet schneeweifse, zu Rosetten, Sternen vereinte Krystallaggregate; es giebt mit *Platinchlorür* ein aus blafschamois gefärbten Prismen bestehendes charakteristisches Salz. — *Aethylaminsalze: Platosemidiäthylaminchlorid*, (Pt.2 $C_2H_5NH_2$)Cl_2, entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 30 ccm wässerigem *Aethylamin* (33 procentigem), es scheidet sich in blafsgelben Krystallwarzen ab, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Das *Doppelsalz* von *Platodiäthylaminchlorid* mit *Platinchlorür*, (Pt.4 $C_2H_5NH_2$)Cl_2 . $PtCl_2$, entsteht durch Erwärmen von *Platosemidiäthylaminchlorid* mit wässerigem Aethylamin und

bildet farblose Prismen. Beim Eindampfen von Platodiäthylaminchlorid mit Bromwasserstoffsäure fällt *Platosoäthylaminbromid*, $(Pt.2C_2H_5NH_2)Br_2$, als citronengelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver nieder. *Platosäthylaminammin-chlorid α*, $(Pt.2C_2H_5NH_2)Cl_2.NH_3.{}^1/_2H_2O$, wird durch Auflösen sowohl von Platosemidiamminchlorid in wässerigem Aethylamin als auch von Platosemidiäthylaminchlorid in verdünntem Ammoniak erhalten. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fettglänzende Schuppen und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. *Platosäthylaminamminchlorid β* entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Platosamminchlorid in wässerigem Aethylamin; es bildet weifse, lange Nadeln. Zwei isomere *Platopyridinäthylaminchloride*, $(Pt.2C_5H_5N.2C_2H_5NH_2)Cl_2$, entstehen beim Lösen von Platosemidipyrinchlorid resp. Platosopyridinchlorid in wässerigem Aethylamin. — Von *Platinomethylaminsalzen* scheint das *Platosemidimethylaminchlorid* nicht darstellbar zu sein. Zwei isomere *Platomethylaminamminchloride*, $(Pt.2CH_3NH_2)Cl_2.NH_3$, entstehen beim Lösen von Platosemidiaminchlorid resp. Platosamminchlorid in wässerigem Methylamin. *Platomethylaminäthylaminchlorid*, $(Pt.2C_2H_5NH_2.2CH_3NH_2)Cl_2$, wird aus Platosemidiäthylaminchlorid und Methylamin erhalten. Das *Platinchlorürdoppelsalz* desselben bildet blafsrothe, dünne Nadeln. *Platinopropylaminsalze:* Das *Platosemidipropylaminchlorid*, $(Pt.2C_3H_7NH_2)Cl_2$, entsteht beim Versetzen einer Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 ccm Wasser mit 25 ccm wässerigem Propylamin (33 procentig); es bildet Rosetten gelber, kurzer, undeutlicher Prismen, ist in kochendem Wasser schwer, in kochender Salzsäure noch schwieriger löslich. Beim Kochen mit wässerigem Propylamin löst es sich zu *Platodipropylaminchlorid*, $(Pt.4C_3H_7NH_2)Cl_2$, welches vier- oder sechsseitige Prismen darstellt. Das *Platinchlorür*doppelsalz, $(Pt.4C_3H_7NH_2)Cl_2.PtCl_2$, durch Lösen des Salzes in Kaliumplatinchlorür erhalten, bildet rosenrothe, glänzende Nadeln. Beim Kochen von Platodipropylaminchlorid mit Jodkalium fällt *Platosopropylaminjodid*, $(Pt.2C_3H_7NH_2)J_2$, aus, welches aus siedendem Weingeist in hellgelben Schuppen krystallisirt. Zwei *Platopropylaminammin-*

chloride, $(Pt.2C_3H_7NH_2)Cl_2.2NH_3$, entstehen, das erstere sowohl aus Platosemidiamminchlorid und Propylamin, als auch aus Platosemidipropylaminchlorid und Ammoniak, das letztere sowohl aus Platosamminchlorid und Propyalmin als auch aus Platospropylaminjodid und Ammoniak. Von den zwei *Platopropylaminmethylaminchloriden* der Formel $(Pt.2C_3H_7NH_2.2CH_3NH_2)Cl_2$ wird das erstere aus Platosemidipropylaminchlorid und Methylamin, das zweite sowohl aus Platosomethylaminbromid und Propylamin, als auch aus Platosopropylaminjodid und Methylamin gewonnen. Endlich bilden sich die zwei isomeren *Platopropylaminäthylaminchloride*, $(Pt.2C_3H_7NH_2.2C_2H_5NH_2)Cl_2$, das erstere gleich gut aus Platosemidiäthylaminchlorid und Propylamin, sowie aus Platosemidipropylaminchlorid und Aethylamin, das letztere ebenfalls entweder aus Platosoäthylaminchlorid und Propylamin oder aus Platosopropylaminchlorid und Aethylamin.

H. G. Söderbaum[1]) beschrieb *Platosooxalsäure* und ihre *Salze*, welche durch ihr Auftreten in isomeren oder eher *polymeren* Formen sehr merkwürdig sind. Zur Darstellung des *Natriumsalzes* der Platosooxalsäure wurde Natriumchloroplatinat mit dem gleichen Gewicht Natronhydrat erhitzt, wodurch eine Verbindung von der Formel $Na_2O.3PtO_2.6H_2O$ als gelbes Pulver erhalten wurde, welche mit $1^1/_2$ Thln. Oxalsäure erhitzt wurde. Es entwich Kohlensäure und es entstand eine intensiv blaue Lösung, aus der beim Erkalten kleine, braune, metallisch glänzende Nädelchen niederfielen. Dieselben wurden wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt, wodurch zuerst eine gelbe, dann eine grünliche oder blaue, endlich eine röthlichbraune Lösung filtrirte. Letztere hinterliefs das Natriumsalz der Platosooxalsäure in feinen, braunen, kupferglänzenden Nädelchen. Aus der gelben Lösung wurde ein citronengelbes *isomeres* Salz erhalten. Die grünlichen, resp. blauen Lösungen gaben Mischungen beider Salze. Durch Umwandlung des Natriumsalzes in das Silbersalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure wurde eine indigoblaue Lösung

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 188; Chem. News 53, 114.

gewonnen, welche die *Platosooxalsäure*, Pt=(–O–CO–COOH,–O–CO –COOH), enthielt. Dieselbe erstarrt im Vacuum zu einer rothen, metallischglänzenden, krystallinischen Masse von der Formel $PtC_4O_8H_2 . 2H_2O$. Die Säure löst sich mit indigoblauer Farbe leicht in Wasser, beim Erhitzen oder Verdünnen färbt die Lösung sich gelb, beim Erkalten oder Concentriren wieder blau. Die *Salze* der Platosooxalsäure können entweder durch Doppelzersetzung des Natriumsalzes oder durch Neutralisation der freien Säure mit Basen oder Carbonaten erhalten werden. Mit dem braunen Natriumsalz erhält man Salze von brauner, grünlicher oder blauer Farbe, mit dem gelben Salze isomere, von gelber oder orangerother Farbe. Die freie Säure giebt meistens dunkele Salze, durch wiederholte Krystallisation können aber auch gelbe erhalten werden. Mehrere der Zinkgruppe angehörige Metalle geben leicht dunkele Salze, andere, wie das Silber, leicht gelbe Salze, andere wieder bald dunkele, bald gelbe Salze. Die drei- und vieratomigen Metalle geben dunkle und gelbe Salze von verschiedener Zusammensetzung. Die dunkelen Salze sind im Allgemeinen weniger leicht löslich, ihre Dichtigkeit ist geringer, und sie enthalten oft eine geringere Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Verschiedenheit zwischen den beiden Salzarten hängt aber nicht von dem Krystallwasser ab, da es dunkele und gelbe wasserfreie Salze giebt und ebenso dunkele und gelbe mit der gleichen Anzahl von Krystallwassermolekülen. Die Salze der Platosooxalsäure sind im Allgemeinen in kaltem Wasser, in kalten verdünnten Säuren wenig löslich, in Alkohol unlöslich. In heifsem Wasser sind manche leicht, andere schwer löslich. Die meisten enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren. Ueber 115° erhitzt zersetzen sie sich. Es giebt zwei *Kalisalze*, ein braunes (kupferfarbene Nadeln) und ein gelbes (hexagonale Prismen). Beide enthalten die gleiche Menge Krystallwasser. Bei den *Ammoniumsalzen* ist ähnliches der Fall. Das dunkele *Natriumsalz* krystallisirt in feinen Nadeln mit 4 Mol. Wasser, das gelbe Salz in Prismen mit 5 Mol. Wasser. Es giebt drei isomere *Calciumsalze*, das braune mit $6^1/_2 H_2O$, das β-gelbe mit $4 H_2O$ (bei 100° 1 Mol. Wasser verlierend), und das

γ-gelbe Salz mit $8 H_2O$ (bei 100° 5 Mol. Wasser verlierend). Ebenso giebt es auch drei *Strontiumsalze*, α-dunkel mit $3^1/_2 H_2O$ ($^1/_2$ Mol. Wasser bei 100° verlierend), β- auch dunkel mit $6^1/_2 H_2O$ (3 Mol. Wasser bei 100° verlierend), γ-gelb mit $3 H_2O$ (bei 100° unverändert).

Organische Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

A. Sänger[1]) stellte *Aether* der *Unterphosphorsäure* dar durch Einwirkung der *Alkyljodide* auf *Silberhypophosphat*. Die Einwirkung von *Jodäthyl* (11 g) auf Silberhypophosphat (5 g) im geschlossenen Rohr erfolgt schon bei Zimmertemperatur, schneller bei 100°. Der Rohrinhalt wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet. Der erhaltene *Unterphosphorsäure-Aethyläther* stellt eine klare, farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1170 bei 15° vor; bei gewöhnlicher Temperatur geht er mit Wasser in Berührung in *Aethylunterphosphorsäure* über. Beim Kochen mit Wasser zerfällt er in Alkohol, phosphorige Säure und Phosphorsäure. *Unterphosphorsäure-Methyläther*, in analoger Weise dargestellt, bildet eine farblose, dickölige, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,109 bei 15°, er verhält sich ganz wie der Aethyläther. Die Umsetzung von Silberhypophosphat mit *Propyljodid* erfolgt erst bei 120°; der *Unterphosphorsäure-Propyläther* ist eine schwere, sehr dicke, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,134 bei 15°, unlöslich in kaltem Wasser. *Isobutyljodid* wirkt auf Silberhyphophosphat erst bei 140° ein; der *Unterphosphorsäure-Isobuthyläther* ist eine dicke, ölige, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,125 bei 15°. *Unterphosphorsäureamyläther* wurde nicht im reinen Zustande erhalten. *Methylunterphosphorsaures Calcium*, $P_2O_6CH_3HCa . 5 H_2O$, zeigt kleine, gelbliche Nadeln; *äthylunterphosphorsaures Calcium*, $P_2O_6C_2H_5HCa . 5 H_2O$, kleine, spitze, schwachgelbe Nadeln; *propylunterphosphorsaures*

[1]) Ann. Chem. 232, 1.

Baryum, $P_2O_6C_3H_7HBa . 6H_2O$, lange weifse Nadeln; *isobutylunterphosphorsaures Baryum*, $P_2O_6C_4H_9HBa . 5H_2O$, lange weifse Nadeln. Ferner wurde festgestellt, dafs bei der Einwirkung von *Silbernitrat* auf *phosphorige Säure* in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung zunächst eine Oxydation der phosphorigen Säure zu Unterphosphorsäure unter gleichzeitiger Reduction des Silbersalzes zu Silberoxydul stattfindet, dafs aber das entstandene Silberoxydul äufserst schnell, besonders bei Ueberschufs von Ammoniak oder bei Mitwirkung von Wärme zerfällt und eine weitere Oxydation der *Unterphosphorsäure* zu dreibasischer Phosphorsäure bewirkt wird. Nach wochenlangem Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung von Unterphosphorsäure über Schwefelsäure schieden sich weifse Krystallwürfel ab, welche sich als das *Hydrat* der *Unterphosphorsäure*, $P_2O_6H_4 . H_2O$, erwiesen. Sie schmolzen bei 79,5 bis 81,5°, beim wiederholten Schmelzen bei 70°. Danach krystallisirte die Säure nicht mehr, sie blieb eine amorphe, glasige Masse. Entgegen der Ansicht von Salzer[1]), wonach die *Unterphosphorsäure* beim Eindampfen der wässerigen Lösung sich in phosphorige Säure und Pyrophosphorsäure zersetzen soll, konnte Sänger nur die Bildung von Orthophosphorsäure neben phosphoriger Säure nachweisen. Der Versuch, eine krystallisirte *Pentahydroxylphosphorsäure* darzustellen blieb resultatlos.

W. Frossek[2]) hat Seine Untersuchungen über *Oxyphosphinsäuren*[3]) fortgesetzt und zuerst das früher noch nicht rein erhaltene *Trichlorid* der *Oxyisoamylphosphinsäure*, $C_5H_{10}POCl_3$, näher untersucht, welches ein dickes, unter 12 mm Druck bei 106 bis 109° destillirendes Oel darstellt. Beim Behandeln desselben mit Wasser werden nur zwei Chloratome als Salzsäure eliminirt und *Monochloramylphosphinsäure*, $C_5H_{10}ClPO(OH)_2$, gebildet. Durch Lösen derselben in absolutem Alkohol wurde neutraler *Monochloramylphosphinsäure-Aethyläther*, $C_5H_{10}ClPO(OC_2H_5)_2$, als gelbliches Oel erhalten. Die Reduction der *Oxyisoamylphosphin-*

---

[1]) JB. f. 1882, 245. — [2]) Wien. Acad. Ber. (2te Abth.) 93, 106; Monatsh. Chem. 7, 20. — [3]) JB. f. 1884, 1359.

säure zu *Amylphosphinsäure* gelingt nur mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr. Diese krystallisirt in glänzenden, weifsen, bei 160 bis 162° schmelzenden Blättchen und ist unzersetzt destillirbar. Ebenso wurde die *Oxyisobutyrphosphinsäure* in *Isobutyrphosphinsäure* umgewandelt, welche glänzend weifse, bei 100° erweichende und bei 124° schmelzende Schuppen bildet. *Oxyoenanthylphosphinsäure*, $C_7H_{17}PO_4$, liefs sich in analoger Weise wie die niedrigeren Glieder dieser Säurereihe erhalten. Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, nämlich zwischen 165° und 185°; sie krystallisirt nach Messungen von v. Zepharovich in monoklinen sechsseitigen Täfelchen (Axenverhältnifs $a : b : c = 1{,}8442 : 1 : 1{,}9574$, Winkel $ac(n) = 73°59'$, vorkommende Formen $(100)\infty P\bar{\infty}$; $(001)0P$; $(\bar{3}01)3P\infty$; $(110)\infty P$). Durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure entstand die bei 106° schmelzende, in Alkohol, Aether, Petroleumäther leicht lösliche *Oenanthylphosphinsäure*, $C_7H_{17}PO_3$. *Oxypropylphosphinsäure*, $C_3H_9PO_4$, aus *Propionaldehyd* mit Phosphortrichlorid und Wasser dargestellt, krystallisirt in seidenglänzenden, bei 182° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether leicht, in Benzol unlöslichen Blättchen, welche nach Messungen von v. Zepharovich dem monosymmetrischen System angehören (Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}8766 : 1 : (?)$ gemessener Winkel $ac(n) = 71°$). Die Darstellung der *Oxyäthylphosphinsäure*, $C_2H_7PO_4$, ist unter Eiskühlung derart vorzunehmen, dafs der *Aldehyd* in das Phosphortrichlorid eingetragen wird, wobei die Temperatur 35° nicht übersteigen darf. Die durch das Calcium- und Bleisalz gereinigte Säure bildet eine weifse, bei 74 bis 78° schmelzende Krystallmasse. *Oxybenzylphosphinsäure*, $C_7H_9PO_4$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf *Benzaldehyd*; sie krystallisirt aus einem Gemisch von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Benzol in zu harten Krusten vereinten Krystallen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Chloroform schwer, in Benzol, Petroleumäther unlöslich und schmilzt bei 173°. Ihr *saures Baryumsalz* bildet seidenglänzende Blättchen. *Monohydroxyphenanthrenchinonphosphinsäure*, $C_{14}H_{11}PO_5$, durch Behandeln von *Phenanthrenchinon* mit überschüssigem Phosphortrichlorid erhalten, fällt aus der

Lösung durch Salzsäure in röthlichen, durch Salpetersäure in gelben Flocken aus. Sie ist in Wasser, Aether, Alkohol, Eisessig mit röthlicher Farbe leicht löslich, bleibt beim Verdunsten der Lösungen anscheinend amorph zurück und schmilzt bei 125 bis 128°. Kalilauge bewirkt darin eine grüne Färbung, Baryt und Kalksalze geben grüne Fällungen. Kaliumpermanganat und ebenso Bromwasser oxydiren die Säure. — Phosphortrichlorid wirkt auf *Anthrachinon* selbst bei 150° im geschlossenen Rohr nicht ein. *Benzqchinon* wurde durch Phosphortrichlorid unter äusserst heftiger Reaction in *Monochlorhydrochinon* umgewandelt.

E. A. Letts und N. Collie[1]) untersuchten die Zersetzung von *Tetraäthylphosphoniumsalzen* durch Hitze. *Tetraäthylphosphoniumjodid*, $(C_2H_5)_4PJ$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Triäthylphosphin erhalten, wurde mit Silberoxyd in *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd* übergeführt. Dasselbe zerfiel beim Erhitzen in *Triäthylphosphinoxyd* und Aethan nach der Gleichung $(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6$. *Tetraäthylphosphoniumsulfat*, aus dem Jodid mit Silbersulfat dargestellt, zersetzte sich in *Triäthylphosphinsulfid* und Triäthylphosphinoxyd. Andere Zersetzungsproducte konnten nicht isolirt werden. Die Zersetzung des *Tetraäthylphosphoniumcarbonats* (aus dem Jodid mit Silbercarbonat gewonnen) erfolgte zwischen 240 und 250°. Während Hofmann und Cahours hierbei als Zersetzungsproducte Triäthylphosphin und *Kohlensäure-Aethyläther* angeben, konnte keine Spur des letzteren nachgewiesen werden, vielmehr schien die Zersetzung einmal in Triäthylphosphinoxyd und Diäthylketon sowie zugleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure und einen gasförmigen Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich Butan) zu erfolgen. Eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von *Tetraäthylphosphoniumhydroxyd* wurde im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht. Auch hier wurde beim Erhitzen auf 240 bis 250° kein Kohlensäure-Aethyläther erhalten, sondern hauptsächlich Triäthylphosphinoxyd, etwas Triäthylphosphin, ein gegen 100° siedendes Keton, Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff, entweder Aethan oder

---

[1]) Phil. Mag. [5] 22, 183.

Butan. *Tetraäthylphosphoniumacetat*, aus dem Jodid und Silberacetat erhalten, zersetzte sich bei 230° einmal in Triäthylphosphinoxyd und Aethylmethylketon, und dann in Triäthylphosphin, Methan und Aethylen. *Tetraäthylphosphoniumbenzoat* (aus dem Hydroxyd und Benzoësäure erhalten), bildete bei 160° schmelzende, zerfliefsliche, strahlige Krystalle. Dieselben zersetzen sich gegen 300° in Triäthylphosphinoxyd und *Phenyläthylketon* (daneben würde etwas Benzoësäureäthyläther nachgewiesen, der vielleicht wieder in Aethylbenzol und Kohlensäure zerfällt) und zugleich in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Aethylen und Benzol. *Tetraäthylphosphoniumoxalat*, aus dem Jodid mit Silberoxalat dargestellt, zerfiel bei 200 bis 230° in Triäthylphosphinoxyd, Triäthylphosphin, *Diäthylketon*, Aethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit *Schwefel* gegen 160° nimmt das *Oxalat* eine tief indigoblaue Farbe an, welche beim Abkühlen grün und endlich gelb wird, sowie beim Erwärmen wieder erscheint. *Tetraäthylphosphoniumcyanid*, aus dem Jodid und Cyansilber bereitet, zersetzte sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung durch den Einflufs des Wassers in Triäthylphosphinoxyd, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Beim weiteren Erhitzen der Lösung wurden noch Triäthylphosphin, Cyangas und Cyanäthyl als Zersetzungsproducte nachgewiesen. *Tetraäthylphosphoniumjodid* zerfällt erst bei einer Temperatur höher als der Siedepunkt des Quecksilbers, die Zersetzung ist sehr complicirt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge zersetzt sich das Jodid ganz analog dem Cyanid. *Tetraäthylphosphoniumchlorid* zerlegte sich über 300° fast quantitativ in Triäthylphosphinhydrochlorat und Aethylen, $[(C_2H_5)_4PCl = (C_2H_5)_3P.HCl + C_2H_4]$. *Tetraäthylphosphoniumsulfid* und *-hydrosulfid* färbten sich bei 150 bis 160° tief indigblau, bei 220° trat Zersetzung ein. Unter den Producten fanden sich Triäthylphosphin und Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumhyposulfit* zersetzte sich neben anderen Producten in Triäthylphosphinoxyd und -sulfid. *Tetraäthylphosphoniumsulfocyanat* zerfiel erst über 300° unter anderen in Triäthylphosphinsulfid. *Tetraäthylphosphoniumnitrat* gab bei der Zersetzung gasige Producte neben Triäthylphosphinoxyd. —

Die Zersetzung der *Tetraäthylphosphoniumsalze* mit organischen Sauerstoffsäuren erfolgt hiernach in zwei resp. drei Richtungen, 1) in Triäthylphosphin, Kohlensäure und Paraffinkohlenwasserstoff, 2) in Triäthylphosphin, Kohlensäure, Olefin und Paraffinkohlenwasserstoff, 3) in Triäthylphosphinoxyd und ein Keton. Diese dritte Art der Zersetzung folgt wahrscheinlich aus der ersten, und ist eine Folge der reducirenden Wirkung des Triäthylphosphins auf die Kohlensäure bei der hohen Zersetzungstemperatur. Es wird dadurch Kohlenoxyd frei, welches im status nascens sich mit dem Kohlenwasserstoff zu dem Keton verbindet. Bei den Tetraäthylphosphoniumsalzen mit Wasserstoffsäuren ist nur die Zersetzung des Cyanids und Chlorids von Interesse. Die Zersetzung des Cyanids wird durch die Gegenwart des Wassers complicirt, sie erfolgt dadurch in Phosphinoxyd, Cyanwasserstoffsäure und Aethan. Nur ein kleiner Theil des Cyanids zersetzt sich in Triäthylphosphin und Cyanäthyl. In analoger Weise zerfällt auch das Chlorid. Es ist dies die einzige Methode, um das tertiäre Phosphin in gröfserer Menge aus einem Phosphoniumsalz darzustellen.

J. de Girard[1]) berichtete über eine Verbindung von *Phosphorwasserstoff* mit Chloralhydrat, welche sich als das *Hydrat* des schon früher erhaltenen *Dichloralphosphins*[2]) erwies. Zu ihrer Darstellung wurden 16 g *Chloralhydrat* in 14 g Aether bei 65° gelöst und mit 8 g Phosphoniumjodid versetzt, welches sich sofort löst. Die farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit erstarrt über Schwefelsäure zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Umkrystallisiren das *Dichloralphosphinhydrat* in glänzenden kleinen Prismen hinterläfst. Die Krystalle schmelzen bei 117 bis 119°, erhält man sie einige Zeit bei dieser Temperatur, so verlieren sie Wasser, werden wieder fest und schmelzen jetzt bei 142 bis 144°, dem Schmelzpunkte des Dichloralphosphins. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analyse führte zu der Formel $[(CCl_3-CHOH)_2PH]_2 . H_2O$. Demnach besteht das Dichloralphosphinhydrat aus 2 Mol. Dichloral-

[1]) Compt. rend. 102, 1113. — [2]) JB. f. 1884, 1358.

phosphin, welche durch 1 Mol. Wasser zusammengehalten werden. *Butylchloralhydrat* liefert unter gleichen Bedingungen mit Phosphoniumjodid einen Körper von butterartiger Consistenz, während das Dibutylchloralphosphin [1]) fest ist und gut krystallisirt. Durch Lösen des Dichloralphosphinhydrats (18 g) in Essigsäureanhydrid (20 g) und Erhitzen der Lösung im trockenen Luftstrome auf 130 bis 140° wurde die *Diacetylverbindung* des *Dichloralphosphinhydrats* $[(CCl_3-CHO-COO-CH_3)_2PH]_2 . H_2O$, als etwas weiche, krystallinische Masse erhalten, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Der Körper beginnt bei 72° zu schmelzen, und ist bei 130° unter Zersetzung vollständig geschmolzen. Aus *Dichloralphosphin* und Essigsäureanhydrid konnte keine krystallisirende Verbindung erhalten werden. Dagegen wurde beim Erhitzen von *Dichloralphosphin* (20 g) mit *Propionsäureanhydrid* (8 g) ein krystallinischer Körper erhalten, der sich als die *Monopropionylverbindung* des *Dichloralphosphins*, $PH=(-CCl_3CHOH, -CCl_3-CHO-CH_3-CH_2CO)$, erwies. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Sie beginnt zu schmelzen bei 88° C., schmilzt aber erst unter Zersetzung vollständig bei 150° C. Sie löst sich, wie auch die *Diacetylverbindung des Dichloralphosphinhydrats* unter Wärmeabgabe und Wasserstoffentwickelung in concentrirter Kalilauge.

A. Michaelis [2]) hat Seine Untersuchung der *Acetonphosphorverbindungen* [3]) fortgesetzt. Er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von *Aceton* und *Phenyl-*, resp. *Tolylphosphorchlorür* und Behandeln des Productes mit Wasser, Phenyl- resp. Tolylderivate der schon beschriebenen *Säure* $C_6H_{13}PO_4$. Die Reaction erfolgt nach den Gleichungen $2C_3H_6O + C_6H_5PCl_2 = C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + H_2O$; $C_6H_{10}(C_6H_5)POCl_2 + 2H_2O = C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + 2HCl$. *Diacetonphenylphosphinsäure*, $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 . H_2O$, wurde folgendermafsen dargestellt: 20 g *Phosphenylchlorid* wurden mit 30 g Aceton gemischt, unter Abkühlen 30 g Phosphorpentoxyd allmählich eingetragen und die

---

[1]) JB. f. 1884, 1359. — [2]) Ber. 1886, 1009. — [3]) JB. f. 1885, 1614.

breiige Masse mit Wasser gekocht. Aus der heiſs filtrirten Lösung krystallisirt die Säure in langen, schmalen Blättchen; sie ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heiſsem Wasser und Alkohol leichter löslich, schmilzt bei 86°, verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, ist einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches *Silbersalz*, $C_6H_{11}Ag(C_6H_5)PO_3$. Die Constitution dieser Säure wird durch die Formel $(CH_3)_2CH-CH=[-COCH_3,-PO=(-C_6H_5,-OH)]$ ausgedrückt. *Diacetontolylphosphinsäure*, $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$, wurde in analoger Weise wie die erstere Säure erhalten; sie krystallisirt in schmalen, glänzenden, wasserfreien, bei 102 bis 103° schmelzenden Blättchen, ist in heiſsem Wasser etwas leichter löslich wie die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$, bildet feine glänzende Nadeln.

B. Philips[1] beschrieb *Triphenylarsin*verbindungen. *Triphenylarsin*, $(C_6H_5)_3As$, durch Einwirkung von Natrium (50 g) auf ein Gemisch von Arsenchlorür (54 g) und *Monochlorbenzol* (101 g) mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, unter Zusatz einiger Tropfen Essigäthers erhalten, krystallisirt triklin, dem Triphenylstibin isomorph, mit dem spec. Gewicht 1,306. *Triphenylarsinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3As(OH)_2$, wurde durch Einwirkung von Brom (14 g) auf Triphenylarsin (20 g) in Eisessiglösung und Zersetzen des gebildeten *Triphenylarsinbromids* mit Natronlauge erhalten. Durch Schwefelwasserstoff wird es glatt in das *Sulfid* übergeführt, durch nascirenden Wasserstoff in Triphenylarsin zurück verwandelt. *Triphenylarsinoxydnitrat*, $(C_6H_5)_3As=(-OH,-NO_3)$, durch Zusatz von Salpetersäure zu der wässerigen Lösung des Hydroxyds erhalten, krystallisirt in langen, glänzenden, in Alkohol leicht löslichen, bei 84° schmelzenden Nadeln. *Trinitrotriphenylarsinoxyd*, $(C_6H_4NO_2)_3AsO$, läſst sich beim Behandeln des Hydroxyds (10 g) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure (20 g) und concentrirter Schwefelsäure (60 g) unter Eiskühlung gewinnen. Das Product wurde auf Schnee gegossen, wobei sich ein aus zwei isomeren Nitroverbindungen bestehender hellrother Niederschlag abschied. Dieselben konnten durch Be-

[1] Ber. 1886, 1031.

handeln mit siedendem Alkohol getrennt werden. Die in Alkohol lösliche Verbindung liefs sich bis jetzt nicht rein erhalten. Die andere blieb als hellroth oder orange gefärbtes Pulver zurück. In reinem Zustande ist sie farblos, meist aber schwach roth gefärbt, schmilzt bei 254°, ist in Alkohol, Aether unlöslich, in Eisessig leicht löslich, und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen unter Feuererscheinung sowie Kohle- und Arsenabscheidung. *Triamidotriphenylarsin*, $(C_6H_4NH_2)_3As$, entsteht durch Reduction des *Trinitrotriphenylarsinoxyds* in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure sowie Fällen des Productes mit Natronlauge. Es bildet eine farblose, krystallinische Masse, die sich leicht unter Braunfärbung verändert, bei etwa 176° schmilzt, in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht, sowie in sämmtlichen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das *salzs. Salz*, $(C_6H_4NH_2 . HCl)_3As$, ist eine schwach rothgefärbte krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse; das *Platindoppelsalz*, $[(C_6H_4NH_2 . HCl)_3As]_2 . PtCl_4$, ein gelber, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag; die *Acetylverbindung*, $(C_6H_4NHC_2H_3O)_3As$, ist in Alkohol schwer löslich und zeigt den Schmelzpunkt 230°. Das *Bromderivat*, wahrscheinlich $(C_6H_2Br_2NH_2)_3As$, wurde aus dem salzsauren Salz mit Bromwasser als weifser pulveriger Niederschlag erhalten.

A. Michaelis und U. Paetow[1]) haben weitere *Benzylarsenverbindungen*[2]) dargestellt. Beim Behandeln eines ätherischen Gemisches von Arsenchlorür und *Benzylchlorid* mit Natrium findet bei vorwaltendem Arsenchlorür gar keine Einwirkung statt, bei vorwaltendem Benzylchlorid wird nur dieses angegriffen und *Dibenzyl* gebildet. Bei Anwendung aber von 1 Mol. Arsenchlorür auf 2 Mol. Benzylchlorid unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Essigäther bilden sich erhebliche Mengen von *Tribenzylarsin*, neben *Tribenzyl-* und *Dibenzylarsinchlorid* nach den Gleichungen $3C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + 6Na = (C_6H_5-CH_2)_3As + 6NaCl$; $3C_6H_5CH_2Cl + AsCl_3 + 4Na = (C_6H_5-CH_2)_3AsCl_2 + 4NaCl$ und $2C_6H_5-CH_2Cl + AsCl_3 + Na_2 = (C_6H_5-CH_2)_2AsCl_3 + 2NaCl$. Die Trennung der drei Körper bietet keine Schwierig-

---

[1]) Ann. Chem. 233, 60. — [2]) JB. f. 1885, 1629.

keiten. *Tribenzylarsin*, $(C_6H_5-CH_2)_3As$, krystallisirt nach Messungen von Arzruni in langen, monoklinen, bei 104° schmelzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, vereinigt sich mit Alkyljodiden und addirt leicht Chlor, Brom, Jod. Diese Additionsproducte nehmen begierig die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Oxyhaloïdverbindungen, welche beim Behandeln mit Alkalien in *Tribenzylarsinoxyd* übergehen. Von Salzsäure wird es weder gelöst, noch verändert, oxydirende Säuren, wie Salpetersäure zerstören es leicht völlig. *Tribenzylarsin-Quecksilberchlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As.HgCl_2$, bildet feine, weifse, bei 159° C. schmelzende Nadeln. Alkoholisches Kali regenerirt daraus Tribenzylarsin. *Tribenzylarsinoxyd*, $(C_6H_5-CH_2)_3AsO$, aus dem Chlorid resp. Oxychlorid durch Alkalien erhalten, erscheint in scheinbar rhombischen, bei 219 bis 220° schmelzenden Prismen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Wasser, Aether, Benzol, bildet mit Halogenwasserstoffsäuren in Wasser unlösliche, salzartige Verbindungen und ist gegen Reductionsmittel sehr widerstandsfähig; nur von Zink und Salzsäure wird das Oxyd in Eisessiglösung zu Arsin reducirt. *Tribenzylarsinoxychlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)Cl$, aus dem Oxyd mit Salzsäure erhalten, bildet mikroskopisch kleine, in Alkohol äufserst lösliche, bei 162 bis 163° schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinoxybromid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)Br$, zeigt tafelartige, weifse, bei 128 bis 129° schmelzende Krystalle. *Tribenzylarsinjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3AsJ_2$, aus dem Oxyd mit Jodwasserstoffsäure gewonnen, ist ein hellgelber, bei 95° unter tiefer Rothfärbung schmelzender Niederschlag. *Tribenzylarsinoxyjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)J$, durch Umkrystallisiren des Jodids aus Alkohol dargestellt, bildet farblose, flache, scheinbar tetragonale, bei 78° schmelzende Tafeln. *Tribenylarsinoxynitrat*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(OH)NO_3$, wird aus dem Oxyd mit Salpetersäure bereitet, es krystallisirt in feinen, weifsen, bei 170° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. *Tribenzylarsinsulfid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As,S$, aus dem Oxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten, erscheint in durchsichtigen, rhombisch prismatischen, bei 212

bis 214° schmelzenden Krystallen, die in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Chloroform und Eisessig schwer löslich sind. *Tribenzylarsin* löst sich leicht in Alkyljodiden, verbindet sich aber mit ihnen erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Derart gewonnen wurden: *Tribenzylmethylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(CH_3)J$, feine Nadeln oder durchsichtige, nach Messungen von Arzruni rhombische, bei 143° schmelzende Krystalle; *Tribenzylmethylarsoniumhydroxyd*, $(C_6H_5-CH_2)_3As-CH_3-OH$, eine syrupartige, stark alkalische Masse. *Tribenzylmethylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(CH_3)Cl$, aus dem Hydroxyd mit Salzsäure erhalten, zeigt derbe, weifse, bei 201° schmelzende Nadeln; *Tribenzyläthylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(C_2H_5)J$, weifse, bei 148° schmelzende Blättchen; *Tribenzylpropylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(C_3H_7)J$, stark verzerrte, tafelförmige, anscheinend monokline, bei 145 bis 146° schmelzende Krystalle; *Tribenzylisopropylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3As(-CH(CH_3)_2,J)$, bei 143° schmelzende, flache Krystalle; *Tribenzylisoamylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_3AsC_5H_{11}J$, nach Arzruni monosymmetrische, bei 146° schmelzende Krystalle. *Tetrabenzylarsoniumchlorid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsCl.H_2O$, durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 170 bis 175° erhalten, krystallisirt in sehr flächenreichen, triklinen Formen, ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, jedoch unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. *Tetrabenzylarsoniumbromid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsBr.H_2O$, läfst sich aus dem Chlorid mit Bromkalium bereiten; es krystallisirt in feinen, verfilzten, bei 173° schmelzenden Nadeln. *Tetrabenzylarsoniumjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsJ$, bildet durchsichtige derbe Nadeln (aus Alkohol) oder seidenglänzende Blättchen (aus Wasser) vom Schmelzpunkte 168°. Alkoholische Jodlösung scheidet aus einer alkoholischen Lösung des Jodids *Tetrabenzylarsoniumperjodid*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsJ_3$, in rothen, glänzenden, bei 149 bis 150° schmelzenden Blättchen ab. *Tetrabenzylarsoniumhydroxyd*, $(C_6H_5-CH_2)_4AsOH$, ist ein alkalisch reagirender, an der Luft Kohlensäure aufnehmender und dadurch fest werdender Syrup. Das oben schon erwähnte, bei der Darstellung von Tribenzylarsin als Nebenproduct auf-

tretende *Dibenzylarsintrichlorid* wird durch Aether in das *Oxychlorid*, durch Wasser in *Dibenzylarsinsäure* übergeführt. Die *Dibenzylarsinsäure*, $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-OH$, ist als Phenylderivat der Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO-OH$, anzusehen, von der sie sich durch Ersatz je eines Wasserstoffatoms der beiden Methyle durch Phenyl ableitet. Aus Alkohol krystallisirt sie in weifsen, stark lichtbrechenden, perlmutterglänzenden Blättchen, ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, wenig in Aether, Benzol, Aceton, schmilzt bei 210° ohne Zersetzung und ist eine einbasische Säure. Ihre Salze mit Alkalien sind leicht, die der Erdalkalien schwer, die der Schwermetalle nicht löslich in Alkohol und Wasser. Auch mit Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure bildet sie salzartige, aber wenig beständige Verbindungen. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Dibenzylarsinsäure, gegen Salpetersäure und andere oxydirende Agentien ist sie sehr beständig, Reductionsmittel wirken schwer auf sie ein. Das *Baryumsalz*, $[(C_6H_5.CH_2)_2AsO_2]_2Ba.8H_2O$, bildet grofse, weifse, tafelförmige Aggregate; das *Calciumsalz*, $[(C_6H_5-CH_2)_2AsO_2]_2Ca.6H_2O$, blätterige, stark verwachsene Krystalle; das *Silbersalz*, $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-OAg$, einen weifsen, amorphen Niederschlag; die Verbindung von *Dibenzylarsinsäure* mit Salzsäure, $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2Cl$, feine weifse, bei 128° schmelzende, wenig beständige Nadeln; diejenige von *Dibenzylarsinsäure* mit Bromwasserstoffsäure, $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2Br$, lang prismatische, sehr leicht zersetzliche, beim Liegen an der Luft Benzylbromid bildende Krystalle. Eine Verbindung von *Dibenzylarsinsäure* und Jodwasserstoffsäure scheint nicht mehr existenzfähig zu sein, dagegen verbinden sich Dibenzylarsinsäure und *Salpetersäure* zu langen, feinen, seidenglänzenden, bei 128 bis 129° schmelzenden Nadeln der Formel $(C_6H_5-CH_2)_2As(OH)_2NO_3$. *Dibenzylarsinsäure* giebt endlich mit Schwefelwasserstoff die Verbindung $(C_6H_5-CH_2)_2AsO-SH$, weifse, perlmutterglänzende, in Alkohol, Benzol, Eisessig lösliche, bei 177 bis 179° schmelzende Blättchen. Beim Erhitzen von *Tribenzylarsin* mit überschüssigem Arsenchlorür im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180° bildet sich *Monobenzylarsenchlorür*, $C_6H_5-CH_2.AsCl_2$, als eine farblose, bei 175° siedende, ölige

Flüssigkeit, welche in der Kälte nicht fest wird, auf die Haut gebracht, schmerzhafte Blasenbildung, an den Fingerspitzen Umlauf hervorruft und sich durch sehr leichte Zersetzbarkeit auszeichnet.

A. Michaelis und A. Reese [1]) berichteten über *aromatische Antimonverbindungen. Triphenylstibin*, $(C_6H_5)_3Sb$, wurde durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Antimontrichlorid und Chlorbenzol resp. Brombenzol in Benzol erhalten. Daneben bilden sich stets in geringer Menge *Diphenyl-*, *Triphenylstibinchlorid* und *Triphenylstibinoxyd*. Es wurde das Ganze in *Triphenylstibinchlorid* übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zu Triphenylstibin reducirt. Dasselbe bildet farblose, durchsichtige, nach Messungen von Arzruni trikline Tafeln, es schmilzt bei 48°, destillirt über 360° und verbindet sich direct mit den Halogenen; Quecksilberchlorid zersetzt es zu Antimontrichlorid und *Quecksilberphenylchlorid*, rauchende Salpetersäure löst es zu *Triphenylstibinoxydnitrat*. *Triphenylstibindichlorid*, $(C_6H_5)_3SbCl_2$, durch Ueberleiten von Chlor über eine Lösung von Triphenylstibin erhalten, bildet lange, dünne, bei 143° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Petroleumäther sowie schwer löslich in Aether, Alkohol sind. Von Wasser wird es nicht verändert, alkoholische Alkalien führen es in Hydroxyd über. Das analog gewonnene *Triphenylstibindibromid*, $(C_6H_5)_3SbBr_2$, bildet schöne, glasglänzende, bei 216° schmelzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther; es krystallisirt aus Eisessig in breiten Nadeln. *Triphenylstibindijodid*, $(C_6H_5)_3SbJ_2$, zeigt glänzendweifse, bei 153° schmelzende Tafeln, die leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Aether, Alkohol und Petroleumäther sind. Das nach Obigen entstandene *Triphenylstibinhydroxyd*, $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$, ist ein weifses, leichtes, bei 212° schmelzendes, in Alkohol leicht, in Aether, Petroleumäther unlösliches Pulver; das schon erwähnte *Triphenylstibinoxydnitrat* zeigt bei 156° schmelzende, in Alkohol leicht, in Wasser unlösliche Blättchen. *Triphenylstibinsulfid* scheint nicht existenzfähig zu sein. Beim Versuch,

[1]) Ann. Chem. 233, 39.

Triphenylstibin mit Jodmethyl durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zu vereinigen, wurde ein schon früher von Landolt[1]) beobachtetes polymeres *Trimethylstibinjodid* als ziegelrothes Pulver erhalten. Die Umsetzung erfolgte wahrscheinlich nach der Gleichung $5\,CH_3J + (C_6H_5)_3Sb = 3\,C_6H_5J + (CH_3)_3SbJ_2 + C_2H_6$. Unter Umständen lassen sich demnach im Triphenylstibin die Phenylreste durch Methyl ersetzen. — Der Versuch, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf *Triphenylstibin* zu einem *Zinkphenyl* zu gelangen, blieb resultatlos. — Von Diphenylstibinverbindungen wurden *Diphenylstibinchlorid*, $(C_6H_5)_2SbCl_3 . H_2O$ und *Diphenylstibinsäure*, $(C_6H_5)_2SbO{-}OH$, erhalten und zwar ersteres als Nebenproduct (S. 1618) bei der Darstellung von Triphenylstibin. Dasselbe krystallisirt in glänzenden, bei 180° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Letztere, durch Lösen des Chlorids in Alkohol und Fällen der Lösung mit Ammoniak bereitet, bildet ein leichtes, weifses, in Wasser, Ammoniak, Natriumcarbonat, Aether, Alkohol unlösliches, in Eisessig und Natronlauge lösliches Pulver; sie ist eine sehr schwache Säure, die nur mit ätzenden Alkalien Salze bildet. Salzsäure verwandelt sie in das Chlorid zurück.

Aldehyde der Fettreihe *).

O. Loew[2]) veröffentlichte eine gröfsere Arbeit über *Formaldehyd* und dessen *Condensationsproducte*, aus der hier nur das Wichtigste mitgetheilt werden kann. — Zur Darstellung des *Formaldehyds*[3]) empfiehlt Er schliefslich als beste Methode, mit Methylalkohol beladene Luft über eine gelinde erwärmte Kupferspirale zu saugen; so erhält man Lösungen von 15 bis 20 Proc. Aldehydgehalt. Auf diese Weise können überdies nicht nur Alkohole, sondern auch Aether, Ester, Kohlenwasserstoffe und Basen in

*) Vgl. die Bemerkung S. 1289.

[1]) JB. f. 1852, 594 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 321 bis 351; 34, 51. — [3]) Vgl. JB. f. 1883, 948.

Aldehyde übergeführt werden. Soll aus den Lösungen der *feste Formaldehyd* dargestellt werden, so mufs man dieselben soweit auf dem Wasserbade verdunsten, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt. Zur *Bestimmung* des Formaldehyds empfiehlt Loew die Legler'sche Methode[1]), nach welcher der Aldehyd in *Hexamethylamin* übergeführt und dieses gewogen wird. — Durch granulirtes Zinn, besser aber durch Kalkmilch polymerisirt sich der Formaldehyd zu einer inactiven, mit Bierhefe nicht gährenden Zuckerart, welche Loew als *Formose* bezeichnet. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; aus letzterem wird sie durch Aether als zähe Masse abgeschieden. Bei 85 bis 90° getrocknet, besitzt sie die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$; ihr Geschmack ist ein süfser, ihre Reductionskraft $^9/_{10}$ von derjenigen der Dextrose. Bei 119 bis 120° geht sie in eine Substanz der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ über. Auf die nähere Beschreibung ihres Verhaltens gegen Säuren und Alkalien kann hier nicht eingegangen werden, ebensowenig auf die Reactionen, die sie mit Oxydationsmitteln, Pikrinsäure, Resorcin u. s. w. giebt, da die bezüglichen Angaben nur vorläufige und andeutende zu sein scheinen. Durch Spaltpilze werden aus der Formose Milchsäure und vielleicht auch Bernsteinsäure erzeugt; durch Schimmelpilze scheint eine Spaltung in rechts- und linksdrehende Substanz stattzufinden. Die *Formose* liefert mit *Baryum* und *Blei* amorphe, flockige Salze; mit *Phenylhydrazin* scheint sie nach folgender Gleichung zu reagiren: $C_6H_{12}O_6 + 2\,N_2H_3C_6H_5 - 3\,H_2O = C_{18}H_{22}N_4O_3$; die neue Verbindung besteht aus feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. — Mit *Phenose*[2]) — wenn dies überhaupt eine einheitliche und zu den zuckerartigen zu zählende Verbindung — ist Formose nicht identisch; das *Methylenitan*[3]) scheint ein Umwandlungsproduct der Formose zu sein. — Auch auf Betrachtungen Loew's über den Formaldehyd in *pflanzenphysiologischer Beziehung* kann hier nur verwiesen werden. — In einer späteren Abhandlung zeigte Derselbe[4]), dafs Formaldehyd, wenn er in

[1]) JB. f. 1873, 1602. — [2]) JB. f. 1861, 647. — [3]) JB. f. 1883, 948. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 51.

sehr verdünnter Lösung mit granulirtem Zink erwärmt wird, sich zu einem Zucker polymerisirt, den Er *Pseudoformose* nennt. Er ist in seinem Aeufsern der Formose sehr ähnlich, besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ und liefert eine schwerer lösliche *Phenylhydrazinverbindung*, welche aber auch wie die obige bei 123° schmilzt.

B. Tollens [1]) veröffentlichte einige kritische Bemerkungen zu der soeben besprochenen Arbeit. Zur *Darstellung* des *Formaldehyds* empfiehlt Er, die Luft durch erwärmten Methylalkohol zu leiten; ferner theilt er noch einige Aenderungen im Arrangement des Apparates mit, die jedoch nicht von Belang sind. Nach Seiner Ansicht gehört die *Formose* nicht zu den eigentlichen Kohlehydraten, da sie mit Schwefel- oder Salzsäure nicht *Lävulinsäure*, sondern Milchsäure liefert.

A. Wohl [2]) erhielt einen neuen [3]) *Thioformaldehyd*, $(CH_2S)_n$, durch Einleiten von *Schwefelwasserstoff* in eine wässerig-alkoholische Lösung von *Hexamethylenamin*. Die Umwandlung des letzteren ist eine vollständige, wenn man seine siedende ammoniakalische Lösung zehn Stunden hindurch mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Thialdehyd scheidet sich dabei weifs und amorph aus und wird durch Waschen mit Wasser und Salzsäure und Auskochen mit Eisessig sowie mit Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 175 bis 176°; bei höherer Temperatur zersetzt er sich. Er bildet mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid keine Doppelsalze, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich aber — wenn auch unter theilweiser Zersetzung — in concentrirter Schwefelsäure. — Aus der mit Schwefelwasserstoff versetzten Hexamethylenaminlösung konnte *Methylthioformaldin* nicht gewonnen werden, wohl aber, wenn 50 ccm einer 20 procentigen Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 200 ccm Wasser versetzt, filtrirt und unter Umrühren schnell mit 20 ccm einer 30 procentigen Methylaminlösung vermischt wurden. Nach 24 Stunden setzt sich *Methylthioformaldin*, $(CH_2)_3S_2NCH_3$, in Krystallen ab; bei fortgesetztem Einleiten vermehren sich die-

---

[1]) Ber. 1886, 2133. — [2]) Ber. 1886, 2344. — [3]) JB. f. 1870, 591 f.

selben noch. Es schmilzt bei 65°, ist in Wasser unlöslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol, Eisessig und Aether; es siedet bei 185° und geht dabei gröfstentheils in eine bei 130 bis 140° schmelzende Substanz über. In der alkoholischen Lösung des Methylthioformaldins erzeugt Silbernitrat einen gelben, Quecksilberchlorid einen weifsen, amorphen Niederschlag; auf Zusatz von conc. Salzsäure scheidet sich das *Chlorhydrat*, $(CH_2)_3S_2NCH_3$ $.HCl$, in weifsen Nadeln ab, die bei 188° unter Zersetzung schchmelzen. Mit *Methyljodid* vereinigt sich Methylthioformaldin zu *Dimethylthioformaldiniumjodid*, $(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2J$, welches bei 162° schmilzt, sich in Aether nicht, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löst; die wässerige Lösung reagirt neutral. Das entsprechende *Chloroplatinat*, $[(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2]_2PtCl_6$, ist hellgelb und krystallinisch. Das Jodid wird von Kalilauge nicht angegriffen; mit Silberoxyd giebt es die Ammoniumbase, die sich jedoch beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung zersetzt. — Die Einwirkung von *Aminen* auf die mit Schwefelwasserstoff behandelte *Formaldehyd*lösung giebt, je nach den Versuchsbedingungen, sehr verschiedene Resultate. In sehr concentrirten und in warmen Lösungen bilden sich fast ausschliefslich polymere Thialdehyde, bei mittlerer Concentration und bei einem Ueberschusse an Aldehyd oder Schwefelwasserstoff entstehen schwefel- und stickstoffhaltige, leicht bewegliche und mit Wasserdämpfen flüchtige Oele.

P. Chautard[1]) stellte *Monojodaldehyd*, CH_2JCHO, dar, indem Er eine Mischung von 5 Thln. Jod, 2 Thln. Jodsäure und 15 Thln. 30procentiger wässeriger Aldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Sommer gewöhnlich drei bis vier, im Winter acht Tage stehen liefs, bis das Jod vollständig verschwunden war. Nun werden circa 50 Thle. Wasser hinzugesetzt und wird der schwere Jodaldehyd, der sich dadurch abscheidet, in ätherischer Lösung durch Quecksilber entfärbt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Jodaldehyd als farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 2,14 bei 20°; er ist nicht brennbar, nicht unzersetzt destillirbar und erstarrt nicht bei — 20°. Am Licht

---

[1]) Compt. rend. 102, 118.

schwärzt er sich und bei 80° zersetzt er sich völlig. Er verbindet sich mit Disulfit; durch Potasche und Soda wird er schnell unter Bildung von Jodoform zersetzt. Mit Ammoniak reagirt er in complicirterer Weise; unter anderen Substanzen entstehen dabei *Oxytrialdin*, C_6H_9NO, und *Oxypentaldin*, $C_{10}H_{15}NO$. Brom oder Chlor verdrängen das Jod aus dem Jodaldehyd und geben gechlorte und gebromte Producte. Mit Cyankalium scheint er sich zu *Cyanaldehyd* umzusetzen, einer farblosen, nufsartig riechenden Flüssigkeit. — W. Popplewell Bloxam und E. F. Herroun[1]) konnten nach Chautard's Vorschrift *Jodaldehyd* nicht erhalten; Sie beschreiben die gleichzeitige Einwirkung von Jod und Salpetersäure auf Alkohol, welche indefs zu irgend welchen abgeschlossenen Ergebnissen nicht führte. Auf Erörterungen zwischen Denselben und Chautard über die Darstellbarkeit von Jodaldehyd sei verwiesen[2]).

E. Puchot[3]) hat gefunden, dafs dem *Aldehydharz* die Zusammensetzung $C_{48}H_{64}O_{10} \pm nH_2O$ zukomme; Er hat ferner dessen Verhalten in einem trockenen und einem feuchten, oder abwechselnd trockenen und feuchten Luftstrom untersucht und Veränderungen festgestellt, die es bei verschiedenen Temperaturen erleidet; die Ergebnisse sind indessen derart, dafs hier nur darauf verwiesen zu werden braucht.

Nach H. Gautier[4]) wird wasserfreies *Chloral* durch trockenes *Chlor* im Sonnenlicht sehr schnell in *Tetrachlorkohlenstoff*, Kohlenoxychlorid und Salzsäure zerlegt: $CCl_3CHO + 4Cl = CCl_4 + COCl_2 + HCl$.

Nach M. Spica[5]) entsteht *Chloralthiobenzamid*, $CCl_3CH(OH)(C_6H_5CSNH)$, wenn gleiche Moleküle wasserfreien Chlorals und *Thiobenzamids* circa 20 Minuten am Rückflufskühler erhitzt werden. Hierbei entstehen aufserdem geringe Mengen von Schwefel- und Chlorwasserstoff sowie eine ölige Substanz, die sich durch Abpressen des Reactionsproductes entfernen läfst. Der Rückstand, die zuerst erwähnte Verbindung, wird zur Reinigung mehrmals

---

[1]) Chem. News 53, 301. — [2]) Chem. News 54, 87; 133. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 9, 422. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 45, 86. — [5]) Gazz. chim. ital. 16, 182.

in kaltem Alkohol aufgenommen und durch Wasser wieder abgeschieden. Man erhält auf diese Weise gelbliche Krystalle, die bei 104° schmelzen und sich in Aether, Benzol u. s. w. leicht lösen. — Die Reaction zwischen *Butylchloral* und *Thiobenzamid* verläuft nicht so einfach; neben Ammoniumchlorid entstehen eine bei 120 bis 121° und eine bei 130 bis 131° schmelzende Substanz; beide schwefelfrei, aber stickstoffhaltig, die letztere vielleicht identisch mit der schon längere Zeit bekannten Verbindung von *Butylchloral* mit *Benzamid*[1]).

O. Magnanimi[2]) stellte *Trichlormethyläthylacetal*, $CCl_3CH(OCH_3, OC_2H_5)$, durch Erhitzen von *Tetrachloräther*, $CCl_3CHClOC_2H_5$, mit Methylalkohol dar[3]). Es besteht aus einer campherähnlich riechenden Flüssigkeit, die bei 192 bis 195° (193,4° corr.) siedet und bei 24° die Dichte 1,32 besitzt. — *Trichlordimethylacetal*, $CCl_3CH(OCH_3)_2$, siedet bei 183,2° (corr.), besitzt die Dichte 1,40 bei 0°, 1,28 bei 100° und wurde aus Methylalkohol und *Tetrachloräthylmethyläther*, $CCl_3CHCl-OCH_3$, dargestellt. Den letzteren erhält man aus *Chloralmethylalkoholat* und fünffach Chlorphosphor als eine bei 178° (corr.) siedende Flüssigkeit von der Dichte 1,54 bei 0°, 1,39 bei 100°.

A. Claus und E. Trainer[4]) stellten bei Wiederholung älterer Versuche über denselben Gegenstand fest, dafs bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge gleicher Moleküle von *Aldehyd* und *Methylalkohol* im günstigsten Falle nur die Hälfte des Aldehyds und Alkohols nach folgender Gleichung umgesetzt wird: $CH_3CHO + CH_3OH + HCl = CH_3CHCl-O-CH_3 + H_2O$, während die andere Hälfte des Alkohols mit einem Viertheil des Aldehyds sich zu *Dimethylacetal* umsetzt: $CH_3CHO + 2(CH_3OH) = CH_3CH(OCH_3)_2 + H_2O$, und von dem letzten Viertheil des Aldehyds ein Theil nach der Gleichung $2CH_3CHO + 2HCl = H_2O + CH_3CHCl-O-CHClCH_3$ *Dichloräther* bildet; der Rest verharzt. Die Menge des *Monochloräthylmethyläthers*, $C_2H_4Cl-O-CH_3$, und des Dichloräthers besimmten Sie durch Ueberführung derselben mittelst Natriumisobutylalkoholats in

[1]) JB. f. 1877, 609. — [2]) Gazz. chim. ital. 16, 330. — [3]) JB. f. 1871, 389; f. 1872, 438. — [4]) Ber. 1886, 3004; vgl. JB. f. 1858, 289; f. 1883, 469.

Methylisobutylacetal, $CH_3CH(OCH_3, OC_4H_9)$ (125 bis 130° Siedepunkt) und in *Diisobutylacetal*, $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ (Siedepunkt 170°). Bei Anwendung von *Aethylalkohol* und Aldehyd sind die Ausbeuten an Dichloräther bedeutend reichlicher, daneben treten *α-Chloräther*, $CH_3CClH-OC_2H_5$, und *Diäthylacetal* auf. Der Siedepunkt von *Aethylisobutylacetal*, $CH_3CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)$, liegt bei 155°. *Isobutyl-* und *Isoamylalkohol* zeigen noch weniger Neigung, bei der in Rede stehenden Reaction den bezw. α-Chloräther zu bilden, als Methylalkohol. Bei Anwendung von 2 Mol. Isoamylalkohol und 1 Mol. Aldehyd entstand nur *Diisoamylacetal* (Siedepunkt 209 bis 211°). Der Siedepunkt von *Aethylisoamylacetal*, $CH_3CH(OC_2H_5)(OC_5H_{11})$, wurde zu 165° gefunden. — Claus und Trainer besprechen auch noch die Einwirkung von *Acetaldehyd* auf *Phenol*, *α-* und *β-Naphtol*; auf diese Angaben braucht jedoch, nach einer Kritik derselben durch L. Claisen [1]), nur verwiesen zu werden. Nach Claisen verbindet sich *α-Naphtol* mit *Benzaldehyd* zu *Benzal-di-α-naphtol*, $C_6H_5CH(C_{10}H_6OH)_2$, einem weifsen pulverigen Körper, der sich in Alkalien löst; durch Oxydation nimmt diese Lösung rasch eine dunkelrothviolette, wenig beständige Färbung an. — Aus *β-Naphtol* und Benzaldehyd dagegen entsteht, wenn ihre mit etwas Salzsäure versetzte Lösung in Eisessig einige Tage recht niedriger Temperatur ausgesetzt wird, *Benzalglycoldinaphtylacetal*, $C_6H_5CH(OC_{10}H_7)_2$, welches bei 203 bis 205° schmilzt und, mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, in *Benzaldinaphtyloxyd*, $C_6H_5CH(-C_{10}H_6-)_2O$, übergeht. Diese Verbindung (Schmelzpunkt 189° bis 190°) ist identisch mit einem von Trzinski erhaltenen Condensationsproducte, dem dieser die Formel $C_{68}H_{46}O_3$ zuschrieb [2]); sie läfst sich auch durch Erwärmen von *β*-Naphtol und Benzaldehyd mit Eisessig und etwas Salz- oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade, oder ohne Condensationsmittel auf 200° gewinnen. Ganz ähnlich wie Benzaldehyd verhält sich *Acetaldehyd* gegen *β*-Naphtol; nach Belieben kann entweder *Aethylidendi-β-naphtylacetal*, $CH_3CH(OC_{10}H_7)_2$ (Schmelzpunkt 200 bis

---

[1]) Ber. 1886, 3316. — [2]) JB. f. 1884, 1016.

201°), oder *Aethylidendi-β-naphtyloxyd*, $CH_3CH(-C_{10}H_6-)_2O$ (Schmelzpunkt 173°), erhalten werden. *β-Naphtylacetat* und *β-Naphtyloxyd* reagiren nicht mit *Benzaldehyd* bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

W. Marckwald [1]) hat unter den Zersetzungsproducten des *rhodanwasserstoffsauren Thialdins*, welche bei längerem Sieden von dessen wässeriger Lösung sich bilden, zwei neue *Thioaldehyde* [2]), CH_3CHS, aufgefunden. — Das rhodanwasserstoffsaure Thialdin bereitete Er durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Sulfocyankalium in eine Lösung von Thialdin in der äquivalenten Menge dreiprocentiger Salzsäure. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heifsem, aus dem es in langen Nadeln krystallisirt; ferner in Alkohol und in Aether. Es schmilzt bei 132°; seine Zusammensetzung ist $C_6H_{13}NS_2 . CNSH$. Wird es in wässeriger Lösung am Rückflufskühler gekocht, so bilden sich drei neue Verbindungen: *γ-Trithioaldehyd*, $(C_2H_4S)_3$, *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*, $(C_2H_4S)_2CNSH$, und *Thioaldehyd*, C_2H_4S. Die beiden erstgenannten scheiden sich in Form eines gelblichen Oeles ab, aus dem sich durch Wasserdampf der γ-Thioaldehyd in Form langer, weifser Nadeln übertreiben läfst. Dieser ist in Wasser nicht, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 76° und siedet bei 242°. Von den durch Klinger [2]) beschriebenen zwei trimolekularen Thialdehyden unterscheidet er sich dadurch, dafs er mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid amorphe, unlösliche Verbindungen, mit *Silbernitrat* nur eine Verbindung $(C_2H_4S)_3 . 3AgNO_3$ giebt. Die letztere krystallisirt in Blättchen, die durch Schwefelsilber braun gefärbt sind und sich in Wasser leicht lösen. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol erweist sich der γ-Trithioaldehyd beständig; durch siedende Kalilauge wird aus ihm Aldehydharz unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkalium erzeugt; die beiden Klinger'schen [2]) Trithialdehyde erweisen sich als indifferent gegen dieses Agens. Die Dichte der neuen Verbindung entspricht der oben gegebenen Formel. Durch concentrirte Schwefelsäure

---

[1]) Ber. 1886, 1826. — [2]) JB. f. 1878, 616.

wird der γ-Thialdehyd klar gelöst; Wasser scheidet ihn daraus wieder ab. — Der nicht flüchtige Theil des ursprünglichen gelben Oels besteht aus *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure*, $(C_2H_4S)_2CNSH$, nach **Marckwald** vielleicht $S=[-CH(CH_3)-S-]_2=C=NH$. Dieselbe ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich; aus heifsem Wasser oder Alkohol krystallisirt sie in weifsen Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie klar und unverändert aufgenommen; bei 138° schmilzt sie, bei 170° zersetzt sie sich. Mit *Silbernitrat* giebt sie eine Verbindung $C_5H_9NS_3 . AgNO_3$, mikroskopische, in Wasser leicht lösliche und in der Hitze sich leicht zersetzende Nädelchen; die *Platinchlorid*verbindung $(C_5H_9NS_3)_2 . PtCl_4$ besteht aus einem krystallinischen Niederschlage. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat erzeugen schwach gelbe, amorphe Niederschläge. Mit Eisenchlorid giebt diese Säure die Rhodanreaction nicht; beim Kochen mit Kali spaltet sie sich und es entstehen Aldehydharz, Schwefel- und Rhodankalium; mit heifsem alkoholischem Quecksilberchlorid entstehen Schwefelquecksilber und Aldehyd. In Ammoniak löst sich die Verbindung und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden. — In der beim Kochen des Thialdinrhodanats entstandenen Lösung ist *Thioaldehyd*, CH_3CHS, enthalten, eine bei 40° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischt. Dieser Thialdehyd besitzt einen aufserordentlich heftigen Geruch; seine Dampfdichte entspricht der angeführten Formel. In wässeriger Lösung polymerisirt er sich nach und nach; die dabei entstehende Substanz scheidet sich als Oel ab. Durch concentrirte Schwefelsäure wird dieser Thialdehyd zu *β-Trithioaldehyd*, durch concentrirte Salzsäure zu γ-Trithioaldehyd polymerisirt. Mit Disulfit geht er keine Verbindung ein, durch Ammoniak wird er augenblicklich in Thialdin, durch andere Amine (z. B. *Methylamin*) in ähnlich construirte Basen verwandelt. Aus Silbersalpeter, Platinchlorid und Bleisalpeter scheidet er sofort Schwefelmetalle ab. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saure *Aldehyd*lösungen erhielt Marckwald das bereits von Klinger (l. c.) beschriebene, bald erstarrende Oel, aus dem Er durch Abpressen und Umkrystallisiren eine *Verbindung* $C_2H_4S + C_2H_4O$

$= CH_3CH=[-O-, -S-]=CHCH_3$ gewinnen konnte. Sie schmilzt bei 60 bis 61°, krystallisirt in langen Nadeln und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein leicht flüchtig. Ihre Dampfdichte entspricht der mitgetheilten Formel.

Derselbe [1]) untersuchte das aus *Thioaldehyd* und *Methylamin* (S. 1628) entstehende *Methylthialdin*, $C_7H_{15}NS_2$, genauer. Es scheidet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen der Generatoren als Oel ab, welches bald zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, weifsen Nadeln. Es schmilzt bei 79°, besitzt schwach alkalische Reaction und ist mit Wasserdämpfen, allerdings unter theilweiser Zersetzung, flüchtig. Für sich erhitzt, erleidet es vollständigen Zerfall. Seine *Salze* sind leicht löslich und zersetzen sich beim Eindampfen ihrer Lösungen. Das *salzsaure Salz*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base dargestellt, besteht aus weifsen, mikroskopischen Nadeln; seine Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelben, mit Kupfersulfat einen blauweifsen Niederschlag, mit Platinchlorid einen gelben, welcher viel Schwefelplatin enthält. Das *rhodanwasserstoffsaure Salz*, $C_8H_{16}N_2S_3$, aus Alkohol in Säulen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirend und in kaltem Wasser schwer löslich, zersetzt sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung ähnlich wie Thialdinrhodanat; es entstehen *γ-Trithioaldehyd* und *Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure* [2]), was nach Marckwald sehr zu Gunsten der oben angeführten Constitutionsformeln spricht sowie dafür, dafs dem *Thialdin* die nachstehende zukomme: $CH_3-\overline{CH-S-CH(CH_3)-NH-CH(CH_3)-S}$. — *Methylthialdin* läfst sich auch erhalten, indem man 10procentige Aldehydlösung unter Abkühlen mit Methylamin in geringem Ueberschusse versetzt und dann Schwefelwasserstoff einleitet. Methylthialdin scheidet sich dabei nach und nach als Oel ab, welches bald erstarrt. Bei Abänderung der Bedingungen gelingt es nicht, Krystalle von Methylthialdin zu erhalten. — Marckwald wiederholte auch Hofmann's Versuche [3]) über die Ein-

---

[1]) Ber. 1886, 2378. — [2]) S. 1627. — [3]) JB. f. 1857, 369.

wirkung von *Jodmethyl* auf *Thialdin*; sie verläuft nach Ihm wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Thialdin und *Methylthialdin-Jodmethylat*, $2\,C_6H_{13}NS_2 + 2\,CH_3J = C_6H_{14}NS_2J + C_7H_{15}NS_2 . CH_3J$. Das letztere bildet sich auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf ätherisches *Methylthialdin* in Form roth gefärbter Krystalle; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether als weifses Krystallpulver abgeschieden. Seine Lösung wird durch verdünntes Alkali nicht verändert; durch concentrirtes Alkali dagegen, durch Silberoxyd und durch concentrirte Barytlösung wird es zersetzt, theilweise unter Bildung von Aldehyd und von Methylthialdin.

G. A. Barbaglia[1]) bespricht abermals[2]) die Einwirkung von *Schwefel* auf *Valeraldehyd*, bei der Er jetzt einen neuen krystallisirenden Körper in den zwischen 250 und 300° siedenden Theilen des Rohproductes aufgefunden hat. Es ist nach Ihm *Trisulfovaleraldehyd*, $C_5H_6S_3$ = CH_2=(–S–)=CH–CH=(–S–)=CH –CHS, bei 94,5° schmelzend, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. — Auf die nähere Beschreibung der in Rede stehenden Reaction sei verwiesen, ebenso auf eine Arbeit Desselben[3]) über den *trimolekularen Isobutyraldehyd*[4]), da es sich sowohl hier wie dort nur um unabgeschlossene Versuche handelt.

S. Zeisel[5]) hat gezeigt, dafs *Crotonaldehyd* im Dunkeln und in der Kälte sich mit 2 At. Chlor zu *α-β-Dichlorbuttersäurealdehyd*, $CH_3CHCl–CHCl–CHO$, vereinigt, und dafs auf diesen bei gewöhnlicher Temperatur resp. ohne Kühlung und im Tageslichte Chlor unter Bildung von *α-β-Dichlorbutyrylchlorid*, $CH_3–C_2H_2Cl_2$ –COCl, einwirkt. Dieses Chlorid siedet bei 160 bis 162° (163,4 bis 164,3° corr., unter 30 mm Druck bei 67,5 bis 71°). Im Zustande völliger Reinheit wurde es allerdings nicht erhalten, sondern verunreinigt noch mit Spuren chlorreicherer Substanzen. Es ist farblos, raucht an der Luft, besitzt einen widerlichen Geruch und einen Dampf, welcher die Schleimhäute sehr an-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 426. — [2]) JB. f. 1884, 1084. — [3]) Gazz. chim. ital. 16, 430. — [4]) JB. f. 1872, 448; f. 1873, 472. — [5]) Monatsh. Chem. 7, 359.

greift. Mit Wasser — dem zweckmäfsig Natriumdicarbonat zugefügt wird — setzt es sich zu *α-β-Dichlorbuttersäure* um, welche nach Zeisel bei 132 bis 133° (corr.) unter 27 mm Druck siedet und bei 57 bis 59° schmilzt[1]. Sie zerfliefst, mit wenig Wasser befeuchtet; auf weiteren Wasserzusatz tritt Trübung oder ölige Abscheidung ein, durch Bildung eines Hydrats hervorgerufen, welches sich nur in viel Wasser löst. Ihr *Silbersalz*, $C_4H_5Cl_2O_2Ag$, ist anscheinend krystallinisch und löst sich in verdünnter Salpetersäure nur schwer; das *Baryumsalz* ist amorph und leicht löslich; der *Methyläther*, $C_4H_5Cl_2O_2(CH_3)$, ein schweres, obstartig riechendes Oel, das bei 82,7 bis 85,7° (corr.) unter 28 mm Druck siedet. Beim Erhitzen nur schwierig, leicht dagegen durch überschüssige Kalilauge, entstehen aus der Säure *α-* und *β-Monochlorcrotonsäure*. — Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das *Butylchloral*, welches bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, nicht aus etwa primär erzeugtem Crotonaldehyd sich gebildet haben kann[2].

A. Lieben und S. Zeisel[3] beschrieben den *Tiglinaldehyd*[4] (*α-β-Dimethylacrolein*, identisch mit *Guajol*), $CH_3CH{=}CH(CH_3)CHO$, und die Producte, welche aus ihm bei Reduction und Oxydation entstehen. Zu seiner Darstellung werden molekulare Mengen von *Acet-* und *Propionaldehyd* 24 bis 30 Stunden auf 100° mit dem gleichen Volumen einer Lösung erhitzt, welche 27,7 Proc. an wasserfreiem, essigsaurem Natrium enthält. Aus dem Producte gewinnt man den Tiglinaldehyd durch Destillation. Er siedet bei 115,8° (corr.), besteht aus einer farblosen, durchdringend riechenden Flüssigkeit, die sich in der 30- bis 40fachen Menge Wasser löst und mit Brom zu einem *Dibromvaleraldehyd*, C_5H_8BrO, verbindet. Mit Natriumdisulfit geht er eine in Wasser leicht lösliche Verbindung ein. — Seine Constitution geht aus folgenden Reactionen hervor. Durch Eisen und 50 procentige Essigsäure wird Tiglinaldehyd zu einem *Valeraldehyd*, *Amylalkohol* und zu *α-β-Dimethylallylalkohol* reducirt. Dieser Valeraldehyd ist

---

[1] JB. f. 1883, 1058. — [2] JB. f. 1883, 961. — [3] Monatsh. Chem. 7, 53. — [4] JB. f. 1882, 742.

Aethylmethylacetaldehyd (*Hydrotiglinaldehyd*), $(C_2H_5, CH_3)CHCHO$. Er siedet bei 90 bis 92°; er liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung *Hydrotiglinsäure* [1]), aus welcher durch Kaliumpermanganat *Aethylmethyloxyessigsäure*, $(C_2H_5, CH_3)C(OH)CO_2H$, dargestellt werden konnte [2]). Der Amylalkohol besteht aus dem bis jetzt nicht bekannt gewesenen *Methyläthylcarbincarbinol*, $(C_2H_5, CH_3)CH-CH_2OH$. Er siedet bei 128,6 bis 129° (corr.) und besitzt, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, das spec. Gewicht 0,8312 bei 0°, sowie 0,8177 bei 20,2°. Er ist optisch inactiv. Sein *Acetat*, $C_5H_{11}-C_2H_3O_2$, siedet bei 141,6° (corr.) und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8963; das ihm entsprechende *Bromid*, $C_5H_{11}Br$, siedet bei 116,5 bis 118° und hat das spec. Gewicht 1,222 bei 15,7°, ebenfalls auf Wasser gleicher Temperatur bezogen. Durch Oxydation des Alkohols entstehen Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, die oben beschriebene Valeriansäure und *Aethylmethylketon* [3]). — Der ungesättigte Tiglinalkohol wurde nicht dargestellt. Er wurde durch Brom in ein Bromid und dieses durch Kochen mit Wasser in *Pentenylglycerin*, $CH_3CH(OH)C(CH_3, OH)CH_2OH$, — neben Tiglinaldehyd — übergeführt und auf diese Weise zugleich von dem Amylalkohol getrennt. Dieses Glycerin besteht aus einer sehr dicken, farblosen, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit, die bei einem Drucke von 23 bis 24 mm bei 157,3 bis 159,3° (corr.), bei einem solchen von 30 mm bei 163,4 bis 165,4° (corr.) übergeht. Durch Erhitzen mit Kaliumdisulfat scheint aus ihr Tiglinaldehyd zu entstehen. Das entsprechende *Triacetin*, $C_5H_9(C_2H_3O_2)_3$, aus dem Glycerin durch Essigsäureanhydrid erhalten, ist farblos, dicklich, in Wasser unlöslich; es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (unter 18 bis 19 mm, bei 148,5 bis 149,5°). — Durch Sauerstoff wird *Tiglinaldehyd* schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure, Ameisen-, Essig- und Tiglinsäure [4]), aufserdem zu Säuren, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, und wahrscheinlich zu Aethylmethylketon oxydirt.

---

[1]) JB. f. 1879, 641, — [2]) JB. f. 1879, 645; f. 1880, 812. — [3]) JB. f. 1871, 533. — [4]) JB. f. 1870, 673.

A. Biedermann [1]) hat die von A. Peter [2]) begonnene Untersuchung des *β-Thiophenaldehyds*, C_4H_3S–CHO, fortgesetzt. Für die Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *β-Acetothiënon*, C_4H_3S–CO–CH_3, änderte Er die Peter'sche Vorschrift in die folgende ab. Zu einer Mischung aus 50 Thln. Thiophen, 500 Thln. Petroläther und 55 Thln. Acetylchlorid setzt man nach und nach und unter Umschütteln 160 Thle. Aluminiumchlorid, wobei sich eine feste Verbindung des letzteren mit Acetothiënon abscheidet. Nun erwärmt man bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, gieſst die Flüssigkeit ab und behandelt sie nochmals mit 5 Thln. Acetylchlorid nebst 50 Thln. Aluminiumchlorid. Das feste Reactionsproduct wird durch Eiswasser zersetzt, das Keton mit Wasserdampf übergetrieben und fractionirt. Es siedet bei 213°. 12 Thle. desselben trägt man nun in eine Lösung von 50 Thln. Permanganat und 12 Thln. Natronhydrat in 4000 Thln. Wasser ein, säuert nach beendeter Oxydation die filtrirte Lösung an und zieht die bei dieser Operation entstandene *β-Thiënylglyoxylsäure*, C_4H_3S–CO–CO_2H, durch Aether aus. Durch Alkali läſst sich die Säure von unangegriffenem Keton leicht trennen; aus den alkalischen Lösungen wird sie durch Mineralsäuren als ein allmählich erstarrendes Oel abgeschieden. Um den Thiophenaldehyd aus ihr darzustellen, destillirt man sie 5 g-weise im Kohlensäurestrom. Das halb ölige, halb krystallinische Destillat wird mit Sodalösung behandelt, der zurückbleibende Aldehyd in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt. *β-Thiophenaldehyd* besteht aus einem blaſsgelben, wie Benzaldehyd riechenden Oel; er siedet bei 198°; bei 21° ist sein specifisches Gewicht, auf Wasser gleicher Temperatur bezogen, 1,215. Er giebt die üblichen Farbenreactionen und Condensationsproducte der Aldehyde, steht aber dabei in seinem Verhalten dem Benzaldehyd näher wie dem Furfurol, welches ihm ganz analog constituirt ist. — Die *Phenylhydrazin*verbindung, C_4H_3S–CH=N_2H–C_6H_5, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 119° schmelzenden Nadeln. Sie bildet sich auch fast quantitativ aus dem *Phenylhydrazid* der

[1]) Ber. 1886, 636, 1853. — [2]) JB. f. 1885, 1377, 1634.

β-Thiënylglyoxylsäure (Schmelzpunkt 161°), wenn dasselbe im Oelbade auf 180° erhitzt wird; der Aldehyd läſst sich aus ihr nicht in befriedigender Weise abscheiden. — *β-Thiophenaldoxim*, C_4H_3S–CH=NOH, in üblicher Art dargestellt, krystallisirt aus Aether in weiſsen, bei 128° schmelzenden Nadeln. — Auch durch Erhitzen von *Thiophenmandelsäure*, C_4H_3S–CH(OH)CO_2H, mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° lieſs sich der Thiophenaldehyd nicht darstellen, während *Mandelsäure* selbst unter diesen Bedingungen glatt in Benzaldehyd und Ameisensäure zerfiel. — An der Luft verwandelt sich Thiophenaldehyd in Thiophensäure. — *Thiënylalkohol*, C_4H_3S–CH_2OH, kann durch Einwirkung concentrirter Kalilauge auf den Aldehyd dargestellt werden; nebenher entsteht thiophensaures Kalium. Er siedet bei 207°, besitzt einen schwach aromatischen Geruch und liefert mit Acetylchlorid einen fruchtartig riechenden Ester. Durch Salzsäure wird aus dem Alkohol das *Thiënylchlorid*, C_4H_3S–CH_2Cl, erzeugt, eine farblose, nach Benzylchlorid riechende Flüssigkeit. — *Thiënylacrylsäure*, C_4H_3S–CH=CH–CO_2H, durch siebenstündiges Kochen von 3 Thln. Aldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. essigsaurem Natron erhalten, krystallisirt aus heiſsem Wasser in weiſsen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Ihr *Ammoniak*salz giebt mit Eisenchlorid einen orangerothen, mit Kupfersulfat einen malachitgrünen, mit Chlorcalcium einen weiſsen, krystallinischen Niederschlag. Das *Silber*salz, $C_7H_5SO_2Ag$, ist ein weiſser, voluminöser Niederschlag.

Aldehyde der aromatischen Reihe.

R. Leuckart und E. Bach[1]) fanden, daſs beim Erhitzen von *ameisensaurem Ammoniak* mit *Benzaldehyd* auſser *Tribenzylamin*[2]) noch *Formyldibenzylamin*, $(C_6H_5-CH_2)_2NOCH$ — der früher erwähnte, bei 52° schmelzende Körper; es siedet oberhalb

[1]) Ber. 1886, 2128. — [2]) JB. f. 1885, 928.

360° unter Zersetzung, liefert mit Salzsäure erhitzt, *salzsaures Dibenzylamin*, aus dem es durch Erhitzen mit ameisensaurem Natrium wieder dargestellt werden kann — *Dibenzylamin*, *Formylmonobenzylamin* und *Benzylamin* entstehen. — *Benzophenon*, mit der 1½ fachen Menge *Ammoniumformiat* vier bis fünf Stunden auf 200 bis 220° erhitzt, geht fast quantitativ, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, in *Formylbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH-NH-CHO$, über, welches aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt und oberhalb 360° unzersetzt siedet. Das aus ihm beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure entstehende *Benzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CHNH_2$, ist mit dem von Friedel und Balsohn beschriebenen identisch [1]). Diese Base besteht aus einem farblosen Oel vom Siedepunkt 288 bis 289°; ihr *kohlensaures Salz* schmilzt bei 91°, ihr *salzsaures* Salz, $(C_6H_5)_2CHNH_3Cl$, bei 270°; dem *Chloroplatinat*, lanzettförmigen Nadeln, kommt die Formel $[C_{13}H_{14}NCl]_2.PtCl_4$ zu. Aus dem salzsauren Salz und Kaliumcyanat wurde der bei 143° schmelzende *Monobenzhydrylharnstoff*, $(C_6H_5)_2CH-NHCONH_2$, erhalten. — Aus *Campher* und *ameisensaurem Ammoniak* bildet sich bei 230 bis 240° eine bei 60° schmelzende Formylverbindung, durch deren Verseifung eine bei 199 bis 200° siedende *Base* gewonnen werden kann.

Nach O. Tschacher [2]) condensirt sich *m-Mononitrobenzaldehyd* — im Gegensatz zu Benzaldehyd — unter dem Einfluſs concentrirter Schwefelsäure mit *Benzol* zu *m-Mononitrotriphenylmethan*, welches aus Ligroïn in Krystallen vom Schmelzpunkt 90° erhalten wird. Mit *Toluol* condensirt sich der Nitrobenzaldehyd zu *m-Mononitrophenylditolylmethan*, $C_{21}H_{19}NO_2$. Beide Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

F. Tiemann [3]) hat nachgewiesen, daſs *Benzaldehyd* durch heiſsen Eisessig und Zinkstaub sehr leicht zu *Benzylacetat*, $C_6H_5CH_2O(C_2H_3O)$, reducirt wird. Bei derselben Behandlung von *p-Oxybenzaldehyd* entsteht *Di-p-acetoxyisohydrobenzoïn*, $(C_2H_3O)-OC_6H_4-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_4O-(OC_2H_3)$, welches aus

---

[1]) JB. f. 1880, 494. — [2]) Ber. 1886, 2463. — [3]) Ber. 1886, 354.

verdünntem Alkohol in weifsen, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Benzol. Unzersetzt destillirbar ist es nicht; von concentrirter Schwefelsäure wird es rothbraun gefärbt; durch Kalilauge läfst es sich leicht in Essigsäure und *Di-p-oxyisohydrobenzoïn*, $C_6H_4(OH)CH(OH)CH(OH)C_6H_4(OH)$, spalten. Letzteres ist identisch mit dem früher [1]) als *p-Oxybenzylalkohol* beschriebenen Körper. — Aus *Salicylaldehyd* entsteht durch Eisessig und Zinkstaub eine Substanz $C_{14}H_{10}O_2$, welche Tiemann als *Di-o-oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid*, $C_6H_4{=}({-}O{-}){=}CH{-}CH{=}({-}O{-}){=}C_6H_4$ oder

$$C_6H_4-\overset{\lceil\!-\!-\!-O-\!-\!-\rceil}{CH-CH}-C_6H_4 \quad (\text{with } C_6H_4 \text{ and } CH \text{ also bridged by } O \text{ below})$$

bezeichnet. Sie schmilzt bei 82° und destillirt unter 30 bis 40 mm Druck bei 215 bis 220°, besitzt einen schwachen Geruch nach Fenchelöl und ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in weifsen Nadeln; in Alkalien ist sie unlöslich, von Säuren wird sie schwer angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich roth. — *p-Oxybenzylalkohol* scheint sich bei Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von *p-Oxybenzaldehyd* zu bilden.

A. Schnell's [2]) Untersuchung über Derivate des *Mononitromethylsalicylsäurealdehyd* wurde bereits besprochen [3]).

Nach H. Oppenheimer [4]) wirkt concentrirtes, wässeriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf *Terephtalaldehyd* [5]) ein unter Bildung von *Hydrobenzamidtrialdehyd*, $[C_6H_4(CHO)CH{=}]_3N_2$, eines weifsen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Pulvers, welches sich in Wasser, Aether und Alkohol nicht löst und durch Säuren in Terephtalaldehyd und Ammoniak zerlegt wird. Bei Oxydation desselben mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bildet sich eine in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Blättchen krystallisirende *Hydrobenzamidtricarbonsäure*, $[C_6H_4(CO_2H)CH{=}]_3N_2$. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine

[1]) JB. f. 1877, 615. — [2]) Chem. Centr. 1886, 469 (Ausz.). — [3]) JB. f. 1884, 1044. — [4]) Ber. 1886, 574. — [5]) JB. f. 1876, 490.

alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd, oder auch, wenn letzteres gepulvert mit trockenem Ammoniak zusammenkommt, bildet sich ein *Xylylidendiamin*, $C_8H_8N_2 = C_6H_4 = (-CH = NH)_2$, welches aus glasartigen, spröden Krystallen besteht und sich gegen Säuren wie die soeben beschriebene Verbindung verhält. — *Terephtalaldehydsäure* [1]) reagirt nicht mit Ammoniak.

Derselbe [2]) erkannte in der bereits von Grimaux [3]) beschriebenen Substanz, welche durch Einwirkung einer kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Cyankalium auf eine eben solche alkoholische von *Terephtalaldehyd* entsteht [3]) einen *Benzoïndialdehyd*, $C_6H_4(CHO)CO-CH(OH)C_6H_4-CHO$. Diese Verbindung reducirt ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung, giebt ein schwefelgelbes Phenylhydrazid und wird durch Natronlauge zu Terephtalaldehyd, Benzoïndicarbonsäure und eine nicht näher untersuchte Alkoholsäure zerlegt. Die *Benzoïndicarbonsäure*, $C_6H_4(CO_2H)CO-CH(OH)C_6H_4CO_2H$, bildet sich aus ihr auch, wenn sie in der Kälte mit Kaliumpermanganat oxydirt wird. Die Säure krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln; sie ist unschmelzbar, läſst sich aber sublimiren. Ihr *Methyläther* schmilzt bei 126°. Aus der mit ihr isomeren *Terephtalaldehydsäure* [4]) läſst sie sich durch Cyankalium nicht darstellen. Durch Natriumamalgam wird sie zu *Hydrobenzoïndicarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_6$, reducirt, die ihr sehr ähnlich ist, sich aber in Wasser nicht löst und nicht sublimirt. Durch Jodwasserstoffsäure wird die letztgenannte Säure zu *Dibenzyl*, $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$, reducirt.

B. Homolka und W. Loew [5]) haben jetzt [6]) auch *Mononitroterephtaldehyd*, $C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$ [7]), mit Cyankaliumlösung behandelt und dadurch das *Kaliumsalz* der *Azoxyterephtalaldehydsäure*, $C_6H_3(CHO, CO_2H)-N-O-N-C_6H_3(CHO, CO_2H)$ (die beiden N zusätzlich durch einen Bindungsstrich verbunden), erhalten. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether und Ligroïn läſst sich die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene und schnell mit Wasser gewaschene Aldehydsäure von einem rothen Harze

[1]) JB. f. 1885, 743. — [2]) Ber. 1886, 1814. — [3]) JB. f. 1876, 490. — [4]) JB. f. 1885, 743. — [5]) Ber. 1886, 1090. — [6]) JB. f. 1884, 1038. — [7]) JB. f. 1885, 1299.

trennen. Sie krystallisirt in fast farblosen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser lösen und sich bei 240° braun färben, bei 280° zersetzen. Durch Kaliumpermanganat wird sie zu *Azoxyterephtalsäure*, $N_2O(C_6H_3[CO_2H]_2)_2$, oxydirt. Letztere krystallisirt aus Aether in gelben Blättchen, löst sich leicht in diesem und Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, zeigt in ätherischer Lösung schwach blaue Fluorescenz, liefert gelbgefärbte Alkalisalze und zersetzt sich zwischen 250 und 280° ohne zu schmelzen. Die aus ihr entstehende *Hydrazoterephtalsäure*, ein weifser krystallinischer Niederschlag, ist äufserst unbeständig; in eisessigsaurer Lösung wird sie durch Natriumnitrit zu *Azoterephtalsäure* [1]) oxydirt.

H. Oppenheimer [2]) erhitzte eine Lösung von *Terephtalaldehyd* in concentrirter Schwefelsäure acht bis zehn Stunden hindurch mit *Benzol* und erhielt dadurch den *Triphenylmethanmono-p-aldehyd*, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CHO$, welcher unter 46 mm Druck bei 190 bis 195° siedet, in einer Kältemischung erstarrt, aber bereits bei —15° wieder schmilzt. Er reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und giebt eine in Wasser schwer lösliche Verbindung mit Natriumdisulfit, $C_{20}H_{17}O_4NaS$. Durch Oxydationsmittel wird er zuerst in *Triphenylmethanmono-p-carbonsäure*, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$, die erst über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmilzt, später zu der ebenfalls nicht näher beschriebenen *Triphenylcarbinolmono-p-carbonsäure*, $C(OH)(C_6H_5)_2C_6H_4CO_2H$, übergeführt.

W. v. Miller und Fr. Kinkelin [3]) beschrieben einige Producte der Reduction von *m-Mononitro-α-methylzimmtaldehyd* [4]). Bei Behandlung desselben mit einem heifsen Gemisch der 16 fachen Menge Eisenvitriol und Ammoniak entsteht *m-Monoamido-α-methylzimmtaldehyd*, $C_{10}H_{11}NO$, der sich der filtrirten Lösung durch Aether entziehen läfst. Aus einem Gemisch von Aether mit Petroläther krystallisirt er in gelbgefärbten, moosähnlichen Krystallen, die bei 60° schmelzen. Er reducirt ammoniakalische

---

1) JB. f. 1881, 803. — 2) Ber. 1886, 2028. — 3) Ber. 1886, 1248, 1520. — 4) Vgl. diesen Bericht, S. 956.

Silberlösung, liefert eine bei 157° schmelzende Verbindung mit *Phenylhydrazin*, $C_{16}H_{17}N_3$, die aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln krystallisirt, und giebt mit Essigsäureanhydrid ein *Acetyl*derivat, $C_{10}H_{10}NO(COCH_3)$, kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkte 120°. In Säuren löst sich der Amidoaldehyd mit gelber Farbe. — Durch Reduction des Nitroaldehyds (15 Thln.) mit Zinn (60 Thln.) und concentrirter Salzsäure (60 Thln.) bei Gegenwart von Alkohol (150 Thln.) entsteht eine *Base* $C_{10}H_{11}N$, die aus Aether mit Hülfe von Petroläther in farblosen, glänzenden Blättern erhalten werden kann. Sie schmilzt bei 98° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur; in sauerstofffreier Atmosphäre siedet sie unter einem Drucke von 718 mm bei 271 bis 272° unzersetzt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und bräunt sich am Licht. Das *salzsaure*, *schwefelsaure* und *salpetersaure* Salz sind in Wasser leicht, in concentrirter Säure schwer löslich; das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{11}NCl)_2PtCl_4 . H_2O$, scheidet sich in feinen Nadeln ab, die sich nicht umkrystallisiren lassen. Es handelt sich hier um eine primäre Base; das *Acetyl*derivat, $C_{10}H_{10}N(COCH_3)$, krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in farblosen, verwachsenen Prismen, die bei 148° schmelzen; die *Benzyliden*verbindung, durch Erwärmen der Base mit Benzaldehyd dargestellt, erscheint aus Petroleumäther in hellgelben, verwachsenen Nädelchen und schmilzt bei 73°. Mit Chloroform und alkoholischem Kali giebt die Base die Isonitrilreaction. Die Dichte der Base entspricht der angegebenen Formel; die Constitution ist noch nicht aufgeklärt.

E. Schmidt [1]) berichtete über das Vorkommen von *Vanillin* in der *Asa foetida.* Man kann es ihr durch Aether und diesem wiederum durch Natriumdisulfitlösung entziehen; wird letztere mit Schwefelsäure erwärmt, so läfst sich, nach dem Verjagen der schwefligen Säure das Vanillin in Aether aufnehmen. Zur Reinigung führt man es nochmals in die Disulfitverbindung über; die Ausbeute an ihm ist nur eine sehr unbedeutende.

W. v. Miller und J. Spady [2]) fanden, dafs die Angaben

---

[1]) Arch. Pharm. [3] 24, 534. — [2]) Ber. 1886, 130.

Einhorn's[1]) über die Producte der Condensation zwischen *Chloral* und *Chinaldin* nicht richtig seien. Die von Einhorn als *Trichloräthylidenchinolin* beschriebene Verbindung, hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8NCl_3 . H_2O$; der *Chinaldehyd* schmilzt bei 70 bis 71°, wie Sie dies bereits früher angegeben haben[2]). — Aus *Cincholepidin* und *Chloral* entsteht die Verbindung $C_{12}H_8NCl_3 . H_2O$, welche bei 175° schmilzt.

Ketone; Lactone.

P. Barbier und L. Raux[3]) untersuchten *Aceton*, *Benzophenon* und *Acetophenon* auf ihr Verhalten bei Rothgluth. Aus ersterem entsteht etwas theerige Substanz, Naphtalin, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethan und Wasserstoff. Das Benzophenon lieferte Benzol, Diphenyl, *p-Diphenylbenzol* (Schmelzpunkt 205°) und harzige Producte, aufserdem Acetylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff. Acetophenon erleidet zum gröfsten Theile vollständige Zersetzung; Benzol, Toluol, Diphenyl, p-Diphenylbenzol und harzige Substanz bildet sich aus ihm, ferner Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Aethan.

Auf eine Abhandlung von Ch. Cloëz[4]) über *gechlorte Acetone* kann hier nur verwiesen werden.

Favorsky[5]) hat die Producte, welche bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf *Aethylmethyl-* und *Methylpropylketon* entstehen, mit Kalihydrat behandelt. Wird das Alkali in festem Zustande angewandt, so bilden sich *Aethyl-* und *Propylacetylen*; in alkoholischer Lösung erzeugt es *Dimethyl-* und *Aethylmethylacetylen*. *Aethylacetylen* und *Propylacetylen* werden bei 170 bis 180° durch alkoholisches Kali in Kohlenwasserstoffe übergeführt, welche keine Metallverbindungen mehr geben.

---

[1]) JB. f. 1885, 1311. — [2]) JB. f. 1885, 1552. — [3]) Compt. rend. 103, 1559; Bull. soc. chim. [2] 46, 268. — [4]) Ann. chim. phys. [6] 9, 145 bis 221. — [5]) Bull. soc. chim. [2] 45, 247 (Corresp.); vgl. dazu JB. f. 1885, 666.

Auf Prioritätsstreitigkeiten zwischen C. Engler und P. Riehm [1]) einerseits und C. Beyer andererseits [2]) wegen der Arbeiten über Einwirkung von *Aceton* auf *Anilin* [3]) sei verwiesen.

R. Otto [4]) versuchte, in Verfolg früherer Arbeiten [5]), die Salze alkylsulfonirter Fettsäuren durch Erhitzen in *Sulfonketone* überzuführen: $2\,C_6H_5SO_2CH_2CO_2M = C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_5 + CO_3M_2$; Er erhielt dabei jedoch nur Sulfone. Dagegen entstanden die gesuchten Körper sehr leicht aus *Monochloraceton* und den *Natriumsalzen von Sulfinsäuren*. Derart stellte Er *Monophenylsulfonaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_3$, aus *Monochloraceton* und *benzolsulfinsaurem Natrium* dar: $CH_3COCH_2Cl + C_6H_5SO_2Na = CH_3COCH_2SO_2C_6H_5 + NaCl$. Es krystallisirt aus Alkohol in weifsen, glänzenden Blättchen, die bei 57 bis 58° schmelzen. Mit Brom entstehen aus ihm *Monobrom-* und *Dibromphenylsulfonaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2Br$ und $C_6H_5SO_2CH_2COCHBr_2$, die sich beide mit *benzolsulfinsaurem Natrium* zu *Diphenylsulfondimethylaceton*, $C_6H_5SO_2CH_2COCH_2SO_2C_6H_5$, umsetzen, und zwar das letztere nach der Gleichung $C_6H_5SO_2CH_2COCHBr_2 + 2C_6H_5SO_2Na + H_2O = C_{15}H_{14}S_2O_5 + C_6H_5SO_3Na + NaBr + HBr$. Das Doppelketon löst sich in Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer; aus Eisessig krystallisirt es in glänzenden, harten Krystallen, die bei 149 bis 150° schmelzen. Gegen Natriumdisulfit, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und nascirenden Wasserstoff verhalten sich die Sulfonketone ganz wie gewöhnliche Ketone. — Auch *Tolyl-* und *Ditolylsulfonacetone* hat Otto dargestellt.

H. v. Pechmann und K. Wehsarg [6]) haben gefunden, dafs sich *Acetondicarbonsäure* [7]) in kaltgehaltener, wässeriger Lösung mit Natriumnitrit folgender Gleichung gemäfs umsetzt: $CO(CH_2CO_2H)_2 + 2\,NaNO_2 = CO[CH(NOH)]_2 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Das dabei sich bildende *Dinitrosoaceton* scheidet sich schon während der Reaction, vollständig aber erst auf vorsichtigen Zusatz verdünnter Salpetersäure aus. Aus Holzgeist wird es in glänzenden,

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 33, 95. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 97. — [3]) JB. f. 1885, 987, 989. — [4]) Ber. 1886, 1641. — [5]) JB. f. 1885, 1587. — [6]) Ber. 1886, 2465. — [7]) JB. f. 1885, 1394, 2096.

prismatischen Krystallen erhalten, welche sich bei 143 bis 144° zersetzen; in Alkohol und Aether ist es leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, ebenso in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Durch heifses Wasser wird es unter Bildung von Blausäure und Kohlensäure zerlegt: $C_3H_4N_2O_3 = 2\,CNH + CO_2 + H_2O$. Das Dinitrosoaceton bildet orangegelbe, in verfilzten Nadeln krystallisirende *Alkalisalze*, deren rothgelbe Lösungen selbst beim Kochen sich nicht verändern. Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure giebt es eine rothe Lösung, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien roth gefärbt wird. Mit *Hydroxylamin* und *Phenylhydrazin* liefert das Dinitrosoaceton schön krystallisirende Verbindungen.

F. Szymanski[1]) hat durch Reduction des *Methylpropylketons* *Methylpropylpinakolin*, $C_{10}H_{20}O$, dargestellt. Das dabei als Hauptproduct auftretende *Methylpropylcarbinol* wurde durch Kaliumchromatmischung wieder zu Keton oxydirt. Das neben dem Carbinol sich bildende Pinakon verwandelt sich, mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, in das Pinakolin, eine leichte, schwach gelbgefärbte, stark campherartig riechende Flüssigkeit, die bei 182 bis 187° siedet. Weder mit Natriumdisulfid noch mit Phenylhydrazin liefert es Verbindungen. — Das Methylpropylketon wurde durch Zersetzen des *Aethylacetessigesters* mit 30procentiger Schwefelsäure gewonnen[2]).

E. Schleicher[3]) stellte verschiedene *Ketone* der *Thiophenreihe* mittelst Aluminiumchlorid und Säurechloriden dar. Aus Aethylthiophen erhielt Er auf diese Weise *Acetoäthylthiënon*, $C_4H_2S(C_2H_5)COCH_3$, als fruchtartig riechendes Oel vom Siedepunkt 248 bis 250° (corr.) und dem spec. Gewicht 1,0959 bei 20°. Das ihm entsprechende *Phenylhydrazid* krystallisirt in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 68° schmelzen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Keton unter Bildung von Essigsäure und *Aethylthiophenmono-* sowie *-disulfosäure* zerlegt. — *Thiënylhexylketon*, $C_4H_3SCOC_6H_{13}$, ist ein farbloses, hellgelbes

---

[1]) Ber. 1886, 1532. — [2]) Vgl. JB. f. 1880, 812; ferner JB. f. 1883, 980. — [3]) Ber. 1886, 660; vgl. JB. f. 1885, 1187.

aromatisch riechendes Oel, welches bei 304° (corr.) siedet, sich durch Hydroxylamin in das *Thiënylhexylacetoxim*, $C_4H_3SC(NOH)C_6H_{13}$, vom Schmelzpunkt 49° verwandeln läfst, und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Capronsäure und Thiophensäure (Schmelzpunkt 126 bis 127°) liefert. Durch concentrirte Schwefelsäure bilden sich aus dem Keton Heptylsäure und *β-Thiophensulfosäure*; das *Chlorid* der letzteren, *β-Thiophensulfochlorid*, $C_4H_3S-SO_2Cl$, krystallisirt aus Aether in weifsen Krystallen und schmilzt bei 43 bis 44°[1]. — *Aethylthienylhexylketon*, $C_2H_5-C_4H_2S-CO-C_6H_{13}$, siedet bei 329 bis 330°; es ist ein hellgelbes, nach Champignons riechendes Oel. Das ihm entsprechende *Acetoxim*, $C_2H_5-C_4H_2S-C(NOH)C_6H_{13}$, schmilzt bei 38 bis 39°; die Verbindung mit Phenylhydrazin konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat entstanden Capronsäure und *Thiophendicarbonsäure*[2]; die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure lieferte Heptylsäure und ein Gemisch von *Aethylthiophenmono-* und *disulfosäure.*

H. Brunswig[3] beschrieb einige Derivate des *Acetothiënons*, $C_4H_3SCOCH_3$[4]. *Monobromacetothiënon*, $C_4H_3SCOCH_2Br$, durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons erhalten, durch die man dabei zur Entfernung des Bromwasserstoffs einen Kohlensäurestrom gehen läfst, ist ein hellgelbes, sich sehr schnell schwärzendes Oel, dessen Dampf die Schleimhäute heftig angreift. Im Vacuum destillirt es unzersetzt; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich nur spurenweise. Es ist leicht in Aether, Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn löslich; mit alkoholischem Ammoniak giebt es, unter Abscheidung von Bromammonium, eine blutrothe Lösung. Durch Oxydation geht es in *α-Thiophensäure* (Schmelzpunkt 126,5°) über. — *Acetothiënonanilid*, $C_4H_3SCOCH_2NHC_6H_5$, aus dem Bromketon durch Anilin erhalten, am besten unter Anwendung alkoholischer Lösungen, krystallisirt aus Ligroïn in Blättchen, die bei 80° schmelzen. Durch Acetylchlorid wird es in *Acetothiënonacetanilid*,

[1] JB. f. 1884, 1313. — [2] JB. f. 1885, 1188. — [3] Ber. 1886, 2890. — [4] JB. f. 1884, 1052 f.

$C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)COCH_3$, übergeführt, welches aus Alkohol in braunen, derben, bei 141,5° schmelzenden Krystallen erhalten wird; es ist in Aether leicht, in Alkohol wenig, in Wasser nicht löslich. — *Nitrosoacetothiënonanilid*, $C_4H_3SCOCH_2N(C_6H_5)NO$, aus dem alkoholischen Anilid mit salpetriger Säure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in derben Rhomben vom Schmelzpunkt 81°; es löst sich in kaltem Alkohol und in Wasser nur wenig. — *Rhodanacetothiënon*, $C_4H_3SCOCH_2SCN$, mit Hülfe von Rhodankalium aus dem Bromid leicht zu erhalten, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen und schmilzt bei 88°; in Wasser löst es sich wenig, in Alkohol, Aether, Benzol und besonders in Chloroform leicht. — Durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Bromketons mit Zinkstaub erhält man eine Verbindung $C_{12}H_{10}S_2O_2$ die aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt; sie ist unlöslich in Ligroïn und in Wasser. — *Dibromacetothiënon*, $C_4H_3SCOCHBr_2$, wurde ähnlich wie die Monobromverbindung dargestellt; es ist ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes schweres Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt; an der Luft zersetzt es sich; in Wasser und Ligroïn ist es fast unlöslich; in Aether, Alkohol u. s. w. löst es sich leicht. — *Zimmtsäurethiënylketon*, $C_4H_3SCOCH{=}CHC_6H_5$, bildet sich leicht aus Acetothiënon und Benzaldehyd unter dem Einflufs trockenen Chlorwasserstoffs. Aus Ligroïn krystallisirt es in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 80° schmelzen; besonders gut krystallisirt es aus Aether. Mit *Brom* verbindet es sich zu *Dibromzimmtsäurethiënylketon*, $C_4H_3SCOCHBrCHBrC_6H_5$, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 157°.

R. Demuth[1]) fand, dafs reines *β-β-Methylacetothiënon*[2]), welches Er jetzt aus *β-Thiotolen* und *Acetylchlorid* mittelst Aluminiumchlorid darstellte, bei 25° schmilzt und bei 232 bis 233° (corr.) siedet. Das aus diesem Keton dargestellte *Phenylhydrazid* schmilzt bei 127 bis 128°, das *Acetoxim* bei 125°, das *Mononitroderivat* bei 120 bis 121°. Das von Demuth früher beschriebene, aus Theerthiotolen dargestellte Methylacetothiënon ist

---

[1]) Ber. 1886, 1859. — [2]) JB. f. 1885, 1635.

nach Seinen jetzigen Angaben ein Gemisch zweier Isomeren gewesen.

O. Pampel und G. Schmidt[1]) stellten mit Hülfe der Aluminiumchloridreaction *Phenyläthylketon* (*Propiophenon*), $C_6H_5COC_2H_5$ — aus Propionylchlorid und Benzol — *Naphtylmethylketon* (*Acetonaphton*), $C_{10}H_7COCH_3$, — aus Acetylchlorid und Naphtalin — dar und verwandelten diese Ketone in die üblichen Derivate. — Phenyläthylketon siedet bei 210 bis 211°; sein *Acetoxim*, $C_6H_5C(NOH)C_2H_5$, ist ein farbloses Oel; das *Bromid*, $C_6H_5COC_2H_4Br$, ein dunkles Oel, liefert mit Anilin das bei 38° schmelzende *Anilid*, $C_6H_5COC_2H_4NHC_6H_5$, mit Rhodankalium das ölige *Rhodanid*, $C_6H_5COC_2H_4SCN$. Das Phenylhydrazid des Ketons ist gleichfalls ölig. — Das Naphtymethylketon siedet bei 296 bis 299°, sein *Acetoxim*, $C_{10}H_7C(NOH)CH_3$, schmilzt bei 101°, das *Phenylhydrazid*, $C_{10}H_7C(N_2HC_6H_5)CH_3$, bei 146°; das ölige Bromid liefert ein bei 130° schmelzendes *Anilid*, $C_{10}H_7COCH_2NHC_6H_5$, und das *Rhodanid* der Formel, $C_{10}H_7COCH_2SCN$.

K. Elbs[2]) gab ausführlichere Vorschriften zur *Darstellung* von *Homologen des Benzophenons*, zur *Reduction* der *Ketone zu secundären Alkoholen*, zur Darstellung der *β-Pinakoline* und *Synthese* von *Anthracenen* durch Wasserabspaltung aus aromatischen Ketonen, worüber bereits berichtet worden ist[3]).

K. Krekeler[4]) untersuchte die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure auf einige *aromatische Ketone*. — *Benzylmethylketon*, $C_6H_5CH_2COCH_3$, mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Reaction, die sich dann von selbst vollendet, erhitzt, wird in *Benzylsulfosäure*, $C_6H_5CH_2SO_3H$, und Essigsäure zerlegt; läfst man dagegen die Säure bei Wasserbadtemperatur auf das Keton wirken, oder wendet man bei gewöhnlicher Temperatur Pyroschwefelsäure an, so entsteht *Benzylmethylketonsulfosäure*, deren *Blei*salz die Zusammensetzung $(CH_3COCH_2C_6H_4SO_3)_2Pb$ besitzt. — Aus *Acetophenon* und concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, oder Pyro-

---

[1]) Ber. 1886, 2896. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 180. — [3]) JB. f. 1885, 583, 1646; f. 1884, 1053. — [4]) Ber. 1866, 2628; vgl. diesen Bericht, S. 1646.

schwefelsäure bei anfänglicher Kühlung, entsteht *Acetophenonsulfosäure*, $CH_3COC_6H_4SO_3H$, deren normal zusammengesetztes Bleisalz sich mit gelber Farbe in Wasser löst. Die Säure selbst ist sehr hygroskopisch; mit *Phenylhydrazin* verbindet sie sich zu der in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung $CH_3C(N_2HC_6H_5)C_6H_4SO_3N_2H_2C_6H_5$, welche durch Aetzbaryt leicht in ihre Componenten serlegt wird. — Bei höherer Temperatur wird Acetophenon durch Schwefelsäure unter Bildung von Benzolsulfosäure und Benzoësäure unter lebhafter Reaction angegriffen. — Aus *Isobutyrothiënon* (vergl. diesen Bericht, Seite 1188) bildet sich auf analoge Weise *Isobutyrothiënonsulfosäure*, $(CH_3)_2CHCO{-}C_4H_2S{-}SO_3H$, und aus dieser durch *Phenylhydrazin* die Verbindung $C_3H_7C(N_2HC_6H_5){-}C_4H_2S{-}SO_3N_2H_2C_6H_5$, welche aus heifsem Wasser gleichfalls in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Nach H. Gautier[1]) entsteht bei Einwirkung von *Chlor* auf den Dampf von *Acetophenon* ein bei 240 bis 250° siedendes Gemenge von *Mono-*, *Di-* und *Trichloracetophenon* und ein solches vom Siedepunkt 260 bis 290°, welches aus Tri- und *Tetrachloracetophenon* besteht. Durch fractionirte Destillation lassen sich diese Chloracetophenone jedoch nicht von einander trennen. Das Trichlorproduct erhielt Er aus *Trichloracetylchlorid* und *Benzol* mittelst der Aluminiumchloridreaction, das *Dichloracetophenon* nach derselben Methode aus Dichloracetylchlorid. Das erstere, $C_6H_5COCCl_3$, ist eine farblose, wie Pfeffer riechende und beifsend schmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1,427 bei 16°, die bei 249° nicht ganz unzersetzt siedet und bei —20° noch nicht fest wird. Benzoylameisensäure konnte aus dieser Verbindung weder durch Wasser noch durch alkoholisches Kali erhalten werden. — *Dichloracetophenon*, $C_6H_5COCHCl_2$, siedet bei 247 bis 248°, besitzt das spec. Gewicht 1,338 bei 15° und wird, im Gegensatz zum Monochlorderivat, von dem es auf diese Weise getrennt werden kann, durch kochendes Wasser nicht angegriffen. — Beide

[1]) Bull. soc. chim. [2] 45, 873; Compt. rend. 103, 812; vgl. JB. f. 1877, 629.

Chloracetophenone werden durch Kaliumpermanganat zu Benzoësäure oxydirt.

A. Claus[1]) hat über das Verhalten *aromatischer Ketone* gegen concentrirte *Schwefelsäure* ähnliche Beobachtungen wie Krekeler (S. 1644) gemacht. Nach Ihm wird *Mesitylphenylketon*, $C_9H_{11}COC_6H_5$ [2]) durch Schwefelsäure beim Erwärmen in Benzoësäure und *Mesitylensulfosäure* gespalten, deren *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$, mit 9 Mol. Wasser krystallisirt; *Phenyl-p-cymylketon* [3]) liefert Benzoësäure und *Cymol-α-sulfosäure*; aus *Pseudocumylphenylketon* (Siedepunkt 328 bis 329°) entstehen Benzoësäure und *Trimethylbenzolsulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_{3[1,3,4]}(SO_3H)_{[6]}$; aus *α-Naphtylphenylketon* [4]) Benzoësäure und *β-Naphtylsulfosäure*. Dagegen giebt rauchende Schwefelsäure in der Kälte, oder englische Schwefelsäure bei mäfsig gesteigerter Temperatur Veranlassung zur Bildung von Sulfosäuren; so wurde eine *Mesitylphenolketonsulfosäure*, $(C_{16}H_{15}O)SO_3H$, und eine *p-Xylylphenylketondisulfosäure* dargestellt; das *Baryumsalz* der letzteren, $(C_{15}H_{12}O{-}SO_3)_2Ba.2H_2O$, besteht aus warzenförmigen Krystallaggregaten [5]) (vgl. S. 1644).

Nach C. Engler und P. Riehm [6]) ist der durch Einwirkung von Ammoniak auf *Acetophenon* bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entstehende, bereits vor längerer Zeit beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 130° wahrscheinlich ein *Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N = N{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C(C_6H_5){-}CH{=}C(C_6H_5)$ [7]). Bei Einwirkung von *Aceton* oder *Mesityloxyd* auf Ammoniak oder *Acetamid* scheint ein *Trimethylpyridin* zu entstehen. — Diesen Angaben gegenüber machten F. Canzoneri und G. Spica [8]) auf Ihre [9]) früheren Arbeiten über die nämlichen Reactionen aufmerksam.

O. Jacoby [10]) beschrieb Versuche zur Darstellung einiger *Cyanhydrine* und *Amidoxime* von *Ketonen* und *Diketonen*, im Anschlufs an die Beobachtungen von Tiemann, wonach sich

[1]) Ber. 1886, 2879. — [2]) JB. f. 1885, 1646. — [3]) JB. f. 1880, 446; f. 1881, 863. — [4]) Vgl. diesen Bericht, Elbs und Steinicke. — [5]) JB. f. 1884, 1053. — [6]) Ber. 1886, 40. — [7]) JB. f. 1873, 489. — [8]) Gazz. chim. ital. 16, 104; Ber. 1886, 818. — [9]) JB. f. 1884, 1048. — [10]) Ber. 1886, 1514.

aus Mandelsäurenitril und Hydroxylamin Phenyloxäthenylamidoxim bildet [1]). Aus dem — mit Acetophenon noch gemengten — *Acetophenoncyanhydrin*, $C_6H_5C(OH,CN)CH_3$ [2]) und *Hydroxylamin* erhielt Er jedoch kein Acetoxim, sondern nur *Phenylmethylketoxim*, $C_6H_5C(NOH)CH_3$ [3]). Durch mehrstündiges Erwärmen des obigen Gemenges mit Anilin bildete sich *α-Phenyl-α-anilidopropionitril*, $C_6H_5C\equiv(-CH_3,-CN)-NHC_6H_5$, aus Alkohol in weifsen Prismen vom Schmelzp. 152° krystallisirend. In Wasser ist diese Verbindung unlöslich, in Alkohol und Benzol löst sie sich schwer, in Aether leicht. Mit Hydroxylamin entstand aus ihr gleichfalls das *Phenylmethylketoxim*. — Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Anilidonitril zu *α-Phenyl-α-anilidopropionsäureamid*, $C_6H_5C\equiv(-CH_3,-CONH_2)NHC_6H_5$, verseift, welches aus Alkohol in weifsen, bei 119° schmelzenden Drusen krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Anilidonitrils entstehen Salmiak und das symmetrische *Triphenylbenzol*, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ [4]). — *Zimmtsäuremethylketon*, $C_6H_5CH=CH-CO-CH_3$, liefert keine beständige Verbindung mit Blausäure; durch *Hydroxylamin* wird es in das *Zimmtsäuremethylketoxim*, $C_6H_5C_2H_2C(NOH)CH_3$, übergeführt, welches aus heifsem Wasser in weifsen, glänzenden, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Aus *Benzil* und nascirendem Cyanwasserstoff bildet sich leicht *Benzildicyanhydrin*, $C_6H_5C\equiv(-OH,-CN)-C\equiv(-OH,-CN)C_6H_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur [5]); es schmilzt bei 132° und zerfällt dabei — ebenso wie beim Lösen in Alkohol — in Benzil und Blausäure.

A. Claus [6]) hat auf die früher angegebene Weise, durch Behandlung *aromatischer Kohlenwasserstoffe* mit *Acetylchlorid* und Chloraluminium [7]) eine Reihe gemischter *Methylketone* dargestellt und auf ihre Oxydirbarkeit durch kalte Kaliumpermanganatlösung zu *α-Ketonsäuren* untersucht. Bei der in Rede stehenden Reaction bildet sich gewöhnlich nur ein Methylketon. — *o-p-Di-*

---

[1]) JB. f. 1884, 494; vgl. auch JB. f. 1885, 1145. — [2]) JB. f. 1881, 795, 813. — [3]) JB. f. 1882, 758. — [4]) JB. f. 1874, 449. — [5]) Vgl. JB. f. 1883, 991, 992. — [6]) Ber. 1886, 230. — [7]) JB. f. 1885, 1644.

methylacetylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,3]}(COCH_3)_{[4]}$, aus m-Xylol ist ein farbloses, nach Pfefferminze riechendes Oel, welches bei 227 bis 228° siedet. Es geht leicht in *o-p-Dimethylbenzoylameisensäure (o-p-Dimethylphenylglyoxylsäure)*, $C_6H_3(CH_3)_2COCO_2H$, über, die sich aus ihren Salzen ölig abscheidet, allmählich erstarrt und dann bei 85° wieder schmilzt. Bei 200° zerfällt sie in Kohlensäure und Xylylsäurealdehyd, ebenso, wenn sie mit Basen gekocht wird. Ihr *Baryum*- und *Calcium*salz, kleine Nadeln, krystallisiren mit 2 Mol. Wasser, das normal zusammengesetzte *Silber*salz krystallisirt aus heifsem Wasser in Nädelchen. Durch verdünnte Salpetersäure wird diese Säure zu Dimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkte 126° oxydirt. — Aus *o-Xylol* wurde *m-p-Dimethylphenylmethylketon*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1,2]}(COCH_3)_{[4]}$, ein bei 243° siedendes Oel, erhalten, welches durch Permanganat nur zu p-Xylylsäure (Schmelzpunkt 163°) oxydirt wird. Dieses Keton liefert jedoch, im Gegensatz zu dem soeben beschriebenen, mit Salzsäure und mit fünffach Chlorphosphor krystallisirende Condensationsproducte, mit ersterer ein solches der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O$ und dem Schmelzpunkt 113 bis 114°, mit letzterem ein bei 165° schmelzendes. — Aus *Cymol* wurde *o-Methyl-m-propylacetylbenzol* [1]), $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(COCH_3)_{[2]}(C_3H_7)_{[4]}$, dargestellt. Es siedet bei 245 bis 250° und liefert bei der Oxydation eine allmählich erstarrende Ketonsäure, die leicht in Kohlensäure und einen ähnlich wie Benzaldehyd riechenden Aldehyd zerfällt, und welche durch Salpetersäure zu *Methylisophtalsäure* oxydirt wird, an deren Identität mit *β-Xylidinsäure* Claus jetzt nicht mehr zweifelt [2]). — Durch Oxydation von *Acetophenon* mit Kaliumpermanganat liefs sich nur Benzoësäure, nicht Benzoylameisensäure, $C_6H_5COCO_2H$, erhalten. — Aus *Toluol* entstand bei der besprochenen Reaction nur das bei 220° siedende, ähnlich wie Nitrobenzol riechende *p-Methylphenylmethylketon*, $CH_3C_6H_4COCH_3$, welches bei der Oxydation nur Terephtalsäure lieferte, sich aber leicht durch Salzsäure u. s. w. condensiren liefs.

---

[1]) Nicht o-Methyl-p-propyl, wie im Original steht. — [2]) Vgl. JB. f. 1885, 1645.

Fr. R. Japp und J. Raschen[1]) erhielten durch 16 stündiges Erhitzen von *Benzophenon* mit dem doppelten Gewicht an gepulvertem Schwefelphosphor die von Engler[2]) bereits beschriebene *Substanz* $C_{26}H_{22}S_2$, welche aus Benzol entweder in grofsen, tafelartigen, wahrscheinlich benzolhaltigen Krystallen, oder in Nadeln erhalten wird. Bei 200° färbt sie sich tiefblau. — Bei 140° entsteht aus Benzophenon und Schwefelphosphor die Verbindung $C_{26}H_{20}P_2S_5$, welche aus Benzol durch Petroläther als mikrokrystallinisches Pulver abgeschieden wird. Sie schmilzt bei 226 bis 227° und nimmt dabei eine tiefblaue Farbe an. Durch Chromsäure wird sie unter Bildung von Benzophenon oxydirt. Japp und Raschen glauben, dafs ihr folgende Constitutionsformel zukomme $S{=}[-P{=}(-S-)_2{=}C(C_6H_5)_2]_2$ und nennen sie *Benzophenoniden-pyrothiophospit.*

A. Claus und E. Fickert[3]) berichteten, in Anschlufs an frühere Untersuchungen[4]), über die *Oxydation* von *p-Xylyläthylketon*, $(CH_3)_2C_6H_3COC_2H_5$, welches Sie üblicher Weise mittelst Aluminiumchlorid aus p-Xylol und Propionylchlorid darstellten und als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack beschrieben. Es siedet bei 237 bis 238° und ist leichter wie Wasser. Durch Oxydation desselben in sehr verdünnter Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen *p-Xylyl-β-ketonsäure* (*o-m-Dimethylbenzoylessigsäure*), $(CH_3)_2C_6H_3COCH_2CO_2H$, und Xylylcarbonsäure. Das *Baryum*salz der ersteren, $(C_{11}H_{11}O_3)_2Ba . 4H_2O$, ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, glatten, meist säulenförmigen Prismen und ermöglicht eine leichte Trennung beider Säuren. Die Ketonsäure krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in grofsen, bei 132° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht lösen. Das leicht lösliche *Natrium*salz, $C_{11}H_{11}O_3Na . H_2O$, besteht aus undeutlich krystallinischen Krusten; das schwer lösliche *Calcium*salz, $[(C_{11}H_{11}O_3)_2Ca]_2 . 5H_2O$, krystallisirt in farblosen

---

[1]) Chem. Soc. J. **49**, 478. — [2]) JB. f. 1878, 537. — [3]) Ber. 1886, 3182. — [4]) Vgl. diesen Bericht, A. Claus, S. 1646 u. 1647 f.

Nadeln; das *Silber*salz, $C_{11}H_{11}O_3Ag$, ein weifser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, färbt sich leicht braun.

Von K. Elbs und G. Olberg[1]) wurde *Di-p-xylylketon*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$, aus *p-Xylol* und Phosgen mittelst Aluminiumchlorid dargestellt und als blafsgelbe, dicke, bei 325 bis 327° siedende Flüssigkeit beschrieben; durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Kalilauge erhielten Sie das *Di-p-xylylcarbinol*, $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CHOH$, welches aus heifsem Weingeist in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Durch mehrstündiges Kochen des Ketons entsteht aus ihm unter Wasserabspaltung *α-α-β-Trimethylanthracen*, $C_{14}H_7(CH_3)_3$ =

```
        CH3
         |         H
      /\    H    /\
   H /  \ --C-- /  \ --CH3,
    |    |  |  |    |
   H \  / --C-- \  / H
      \/    H    \/
       |          H
      CH3
```

welches bei 227° schmilzt und durch Chromsäure zu einem bei 184° schmelzenden *α-α-β-Trimethylanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2(CH_3)_3$, oxydirt wird[2]).

A. Claus und P. Feist[3]) haben *α-Naphtylmethylketon*, $C_{10}H_7COCH_3$, auf dieselbe Weise wie Pampel und Schmidt (siehe Seite 1644) dargestellt; nach Ihnen erstarrt es in einer Kältemischung und schmilzt dann, abgeprefst, erst bei 34°; es siedet bei 295 bis 297° und liefert im Uebrigen die von Pampel und Schmidt bereits beschriebenen Derivate; Claus und Feist geben jedoch für das *Acetoxim* den Schmelzpunkt 145°, für das *Phenylhydrazid* den Schmelzpunkt 173° an. Durch verdünnte, wässerige Kaliumpermanganatlösung wird das Keton zu *α-Naphtylglyoxylsäure* (*α-Naphtoylameisensäure*), $C_{10}H_7{-}CO{-}CO_2H$, oxydirt, die Sie als unbeständige Substanz beschreiben, welche bei weiterer Oxydation leicht in Kohlensäure und α-Naphtoësäure, $C_{10}H_7CO_2H$, übergeht. Ihr *Calcium*salz, $[(C_{12}H_7O_3)_2Ca]_2 . 9H_2O$, bildet Kry-

[1]) Ber. 1886, 408. Wahrscheinlich ein *Di-m-xylylketon* ist füher von Ador und Rilliet aus Xylol, Phosgen u. Aluminiumchlorid dargestellt worden; vgl. Ber. 1878, 399. — [2]) Vgl. JB. f. 1884, 1053. — [3]) Ber. 1886, 3180.

stallkrusten und ist in kaltem, wie in heifsem Wasser fast gleich löslich; das *Baryum*salz, $[(C_{12}H_7O_3)_2Ba]_2 . 9H_2O$, ähnelt ihm sehr; das *Silber*salz, $C_{12}H_7O_3Ag$, besteht aus einem weifsen Niederschlag, der sich leicht braun färbt [1]).

Rospendowski [2]) hat α- und β-*Naphtylphenylketon* [3]) und zwar vorwiegend das letztere, aus *Benzoylchlorid* und *Naphtalin* mittelst Aluminiumchlorid dargestellt. Durch Brom wird die in Chloroform gelöste α-Verbindung in ein bei 100,5° schmelzendes *Monobromderivat*, $C_{17}H_{11}BrO$, übergeführt, welches aus Aether oder Benzol und Ligroïn in durchsichtigen Tafeln krystallisirt und unzersetzt sublimirt. — Nach K. Elbs und G. Steinicke [4]), welche dasselbe Bromid durch Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung des Ketons im Sonnenlichte darstellten, schmilzt es bei 98° und wird es durch kalte, rauchende Salpetersäure in *Monobromdinitro-α-naphtylphenylketon* übergeführt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, tiefgelben Formen; es sintert bei 67° zusammen und schmilzt bei 90° unter Zersetzung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird nach Denselben das Bromid nicht gespalten, sondern in *Monobrom-α-naphtylphenylketonsulfosäure* übergeführt, die aus Wasser in silberglänzenden, bei 116° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ihr *Blei*salz, $(C_{17}H_{10}BrOSO_3)_2Pb$, krystallisirt nicht gut. — Nach Rospendowski wird das α-Keton durch Chromsäuremischung zu *Benzoylphtalsäure*, $C_6H_5COC_6H_3(CO_2H)_2$, oxydirt. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 155°; in heifsem Wasser ist sie ziemlich löslich. — Nach Elbs und Steinicke spaltet sich das α-*Naphtylphenylketon* unter dem Einflufs concentrirter Schwefelsäure in Benzoësäure und β-Naphtalinsulfosäure; bei der Reduction desselben entsteht ein *Pinakolin*, $C_{34}H_{24}O_4 = (C_{10}H_7)_2(C_6H_5)C{-}CO{-}C_6H_5$, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol in kleinen, farblosen Körnern erhalten wird, die bei 100 bis 110° zusammensintern und bei 130° schmelzen. Durch alkoholisches Kali wird es zu *Dinaphtylphenylcarbinol*, $(C_{10}H_7)_2C(C_6H_5)OH$, und

[1]) Vgl. JB. f. 1883, 1217. — [2]) Compt. rend. 102, 872. — [3]) JB. f. 1873, 484. — [4]) Ber. 1886, 1965.

Benzaldehyd gespalten. Das Carbinol schmilzt unscharf bei 160 bis 170°.

E. Nölting und C. Kohn[1]) erhielten aus *m-Phenylendiphenylketon* (*Isophtalophenon*[2]) ein in weifsen Warzen vom Schmelzp. 201° krystallisirendes *Monoxim*, $C_6H_4{=}[-COC_6H_5, -C(NOH)C_6H_5]$ mittelst Hydroxylamin. Ein damit isomeres, bei 212 bis 213° schmelzendes bildet sich aus dem *p-Phenylendiphenylketon* (*Terephtalophenon*), $C_6H_4(COC_6H_5)_2$, welches letztere Sie aus Terephtalylchlorid, Aluminiumchlorid und Benzol darstellten; es krystallisirt aus Benzol in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 156 bis 157° und ist in Alkohol schwer löslich. In keines der beiden Diketone liefs sich eine zweite (NHO)-Gruppe einführen. — Aus *Succinylchlorid* oder *Brenzweinsäurechlorid*, *Benzol* und Aluminiumchlorid erhielten Nölting und Kohn lactonartige Körper (vgl. S. 1657).

C. Graebe und A. Feer[3]) haben das *o-Dioxybenzophenon*, $CO(C_6H_4OH)_2$, näher untersucht, welches man aus *Diphenylenketonoxyd* nach Ihnen am besten durch drei- bis vierstündiges Erhitzen mit je 2 Thln. Alkohol und Kalihydrat auf 180° darstellen kann[4]). Es destillirt zwischen 330 bis 340°, liefert ein *Kalium*salz der Formel $CO(C_6H_4OK)_2$ und verbindet sich mit *Phenylhydrazin* zu einem in Alkali löslichen Phenylhydrazid, $(C_6H_4OH)_2CN{-}NHC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 152°, mit *Hydroxylamin* zu einer bei 99° schmelzenden Substanz. — Der *Methyläther*, $CO(C_6H_4OCH_3)_2$, schmilzt nach Graebe und Feer bei 104° und giebt ein bei 188° schmelzendes *Acetoxim*, $(C_6H_4OH)_2CNOH$; der *Aethyläther*, $CO(C_6H_4OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen bei 109° schmelzenden Nadeln. Beide Aether sind gegen Alkalien äufserst beständig. Das *Phenylhydrazid* des Aethyläthers, $(C_6H_4OC_2H_5)_2C{=}N_2HC_6H_5$, schmilzt bei 114°. — Die *Acetyl*verbindung $CO(C_6H_4{-}O{-}COCH_3)_2$ schmilzt nach Ihnen bei 96°. — Durch Erhitzen der *Salicylsäureester* von *α*- und *β-Naphtol* und von *p-Kresol*[5]) erhielten Dieselben *α*- und *β-Naphtylenphenylenketonoxyd*, $C_6H_4{=}({-}O{-},{-}CO{-}){=}C_{10}H_6$ (Schmelz-

---

[1]) Ber. 1886, 146. — [2]) JB. f. 1880, 718. — [3]) Ber. 1886, 2607; vgl. auch Chem. Centr. 1886, 797 (Ausz.). — [4]) JB. f. 1883, 984, 986; f. 1884, 1049. — [5]) Vgl. JB. f. 1885, 1227.

punkt 155° resp. 140°), resp. *Toluylenphenylenketonoxyd*, C_6H_4 $=(-O-, -CO-)=C_6H_3CH_3$ (Schmelzpunkt 105°). Bei der Destillation der Salicylsäureester tritt neben dem zu ihrer Darstellung benutzten Phenol auch stets gewöhnliches Phenol auf, ferner Kohlensäure. — Nach Denselben ist *Euxanthonsäure* ein *Tetraoxybenzophenon*, $C_6H_3(OH)_2COC_6H_3(OH)_2$, wofür auch die Existenz einer von Ihnen dargestellten Acetylverbindung spricht [1]).

F. R. Japp und W. H. Wilson [2]) untersuchten einige der Verbindungen, welche bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Benzoïn* entstehen [3]). — Im Gegensatze zu früheren Angaben fanden Sie, dafs sich *Benzoïnam*, $C_{28}H_{24}N_2O$, in Alkohol löst und aus ihm in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt zwischen 190 bis 220° und färbt in reinem Zustande concentrirte Schwefelsäure nicht mehr roth. Diese Rothfärbung rührt von *Benzoïnimid* her, welches nach Japp und Wilson als *Ditolanazotid* von der Formel $C_{28}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_2 = C_2 = N_2 = C_2 = (C_6H_5)_2$ aufzufassen ist. Man erhält dasselbe sehr leicht, wenn man *Benzil* mit essigsaurem Ammoniak so lange erhitzt, bis das letztere sich verflüchtigt hat. Von gesättigter alkoholischer Salzsäure wird das *Azotid* reichlich aufgenommen; auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus und läfst es sich auf diese Weise von Lophin, Benzoïnam und Benzoïnidam (s. unten) trennen. Es schmilzt bei 246° und sublimirt unzersetzt. Durch Jodwasserstoff und Phosphor wird es erst gegen 200° unter Abspaltung von Ammoniak angegriffen. — Die bereits in der oben citirten Erdmann'schen Arbeit erwähnte, gleichfalls aus Benzoïn und Ammoniak entstehende, körnige Substanz nennen Japp und Wilson *Benzoïnidam*; ihre Formel ist $C_{28}H_{23}NO_2$. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, wohlausgebildeten Tafeln oder Prismen und schmilzt bei 199°.

K. Voigt [4]) berichtete über die Einwirkung *primärer aromatischer Amine* auf *Benzoïn*. Bei drei- bis vierstündigem Er-

---

[1]) JB. f. 1869, 598. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 825. — [3]) JB. f. 1865, 338. — [4]) J. pr. Chem. [2] 34, 1.

hitzen des letzteren mit *Anilin* (gleiche Moleküle) auf circa 200° bildet sich das bei 99° schmelzende *Anilbenzoïn*, $C_{20}H_{17}NO$, für welches Er die Constitutionsformel $C_6H_5C(NC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$ annimmt. Es krystallisirt aus Alkohol in grofsen, gelblichen Tafeln, löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Aceton und wird durch Mineralsäuren zum Theil in leicht zerfallende *Salze*, zum Theil in Anilin, Benzaldehyd und braune Substanzen verwandelt. Mit alkoholischem Kali erhitzt, giebt das Anilbenzoïn eine purpurviolette Färbung. *Nitrosoanilbenzoïn*, $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5C[N-C_6H_4-NO]CH(OH)C_6H_5$, aus alkoholischem Anilbenzoïn durch Natriumnitrit und Salzsäure oder gasförmige salpetrige Säure dargestellt, scheidet sich aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 140° schmelzen. Es bräunt sich an der Luft schon bei 90° und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Unter Ausschlufs von Wasser wirkt salpetrige Säure verharzend auf das Anilbenzoïn; nur zu geringem Theile wird auch in diesem Falle die soeben beschriebene Nitrosoverbindung gebildet. — *Acetylanilbenzoïn*, $C_{22}H_{19}NO_2 = C_6H_5C(NC_6H_5)CH(O_2C_2H_3)C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in mikroskopischen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind; es schmilzt bei 153°. Aus *Acetylbenzoïn* und *Anilin* konnte es nicht dargestellt werden; beim Erhitzen beider Substanzen auf 200° entstanden an seiner Stelle Anilbenzoïn und Essigsäure. — *Monobromanilbenzoïn*, $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5C(NC_6H_4Br)CH(OH)C_6H_5$, durch Einwirkung von Brom auf ätherisches Anilbenzoïn erhalten, krystallisirt aus Aceton in kleinen compacten, gelblichen Prismen, die bei 167 bis 168° schmelzen; bei 210° tritt plötzlich Zersetzung ein. — Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit trockenem Zinkstaub wird dasselbe vorwiegend zu Anilin und Benzaldehyd, in geringerem Mafse zu Desoxybenzoïn reducirt. Letzteres bildet sich auch, wenn die Reduction durch Zinn und Salzsäure, oder durch Zinkstaub und Eisessig bewirkt wird. Dagegen entsteht bei Anwendung von Natriumamalgam und alkalischer Lösung *Hydrobenzoïnanilid*, $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5CH(NHC_6H_5)CH(OH)C_6H_5$, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann und dann aus weifsen Nädelchen vom

Schmelzpunkt 119° besteht. Das *schwefelsaure Salz* desselben setzt sich aus 20- bis 30proc. Schwefelsäure in weifsen Körnern ab; es schmilzt bei 177° und ist gegen heifse Schwefelsäure sehr beständig, durch kochendes Wasser wird es unter Abscheidung der Base zerlegt. Kalte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erzeugt aus dem Hydrobenzoïnanilid einen gelben, sehr unbeständigen Nitrokörper. — *o-Tolilbenzoïn* konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wurde nicht weiter untersucht. — *p-Tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, biegsamen Nadeln, die bei 144° schmelzen; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am besten in Aceton und Benzol. Gegen salpetrige Säure und Mineralsäuren verhält es sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn. Bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet sich Benzoësäure; mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 erwärmt, liefert es je nach der Dauer der Einwirkung *Mononitro-p-tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{18}NO(NO_2)$, rothe Krystalle mit grünlichem Metallglanz, die bei 153° schmelzen, *Dinitro-p-tolilbenzoïn*, $C_{21}H_{17}NO(NO_2)_2$, mikroskopische, goldgelbe Prismen, die bei 195° schmelzen — und eine nicht näher untersuchte, bei 125° schmelzende Substanz. — *Hydrobenzoïn-p-toluidid*, $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5CH(NHC_7H_7)CH(OH)C_6H_5$, mittelst Natriumamalgam aus p-Tolilbenzoïn dargestellt, erscheint aus Alkohol in feinen, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. — *β-Naphtilbenzoïn*, $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5C(NC_{10}H_7)CH(OH)C_6H_5$, aus Benzoïn und β-Naphtylamin bei 210 bis 220° gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Prismen, deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpetersäure verhält es sich wie das Anilbenzoïn; die ihm entsprechende *Nitroso*verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen. — *Benzil* und *Anilin* reagiren, wenn sie einige Stunden im molekularen Verhältnifs auf 200° erhitzt werden, unter Bildung von *Anilbenzil*, $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5C(NC_6H_5)COC_6H_5$, auf einander. Aus Alkohol krystallisirt diese Verbindung in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 105°; gegen Schwefelsäure verhält sie sich ganz ähnlich wie Anilbenzoïn.

Nach L. Knorr[1]) gehen *Doppelketone* der Stellung 1,4 sehr leicht in *Pyrrol*derivate über, wenn man sie in Eisessig löst, eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit kocht. Da sich die Pyrrolderivate in der Lösung sehr leicht dadurch erkennen lassen, dafs sie nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure einen Fichtenspan roth färben, so empfiehlt Knorr diese Reaction zum *Nachweis* genannter Ketone. Es gelingt auf diese Weise noch, 1 mg *Diacetbernsteinsäure-Aethyläther* in einer Verdünnung von 1:5000 nachzuweisen. Knorr benutzte die Reaction, um die Stellung des Broms in dem *Monobromlävulinsäure-Aethyläther*, $CH_2BrCOCH_2CH_2CO_2C_2H_5$, $CH_3COCHBrCH_2CO_2C_2H_5$ oder $CH_3COCH_2CHBrCO_2C_2H_5$, nachzuweisen. Der Ester wurde durch die äquivalente Menge Natracetessigester in nicht völlig rein erhaltenen *Diacetglutarsäure-Aethyläther*, $C_{13}H_{20}O_6$, übergeführt; da dieser, in angegebener Weise mit Ammoniak behandelt, in *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure-Aethyläther* — glänzende, bei 109 bis 110° schmelzende, in Wasser unlösliche Blättchen, $NH-C(CH_3)=C(CO_2C_2H_5)-C(CH_2CO_2C_2H_5)=C(CH_3)$ — übergeht, so kann dem gebromten Aether nur die erste oder zweite, wahrscheinlich die zweite der obigen Formeln zukommen, da nur in diesen Fällen der Glutarsäureester ein Diketon 1,4 ist: entweder $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)CH_2COCH_2CH_2CO_2C_2H_5$ oder $CH_3COCH(CO_2C_2H_5)CH(COCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$. — *Dimethylpyrrolcarbonessigsäure*, aus dem Ester durch längeres Kochen mit wässeriger Natronlauge erhalten, krystallisirt in feinen, bei 196° unter stürmischer Kohlensäureentwickelung schmelzenden Prismen. Durch Mineralsäuren wird sie violett gefärbt; beim Schmelzen entsteht aus ihr wahrscheinlich *Trimethylpyrrol*.

F. Münchmeyer[2]) untersuchte das Verhalten verschiedener *Diketone* gegen *Hydroxylamin*. Aus *Dibutyryl*, $C_3H_7CO-COC_3H_7$, welches durch Behandeln einer ätherischen Lösung von *Butyrylchlorid* mit Natrium als ein zwischen 240 und 260° siedendes Oel erhalten worden war, entstand das *Butyrylmonoxim*, $C_3H_7COC(NOH)C_3H_7$, ein dickes, gleichzeitig nach Buttersäure-

[1]) Ber. 1886, 46. — [2]) Ber. 1886, 1845.

äther und nach Chinolin riechendes Oel, in concentrirter Salzsäure leich löslich und in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Butyryldioxim konnte nicht erhalten werden. — *Terephtalophenon* — welches Münchmeyer aus *Terephtalylchlorid* und *Benzol* mittelst Aluminiumchlorid darzustellen empfiehlt — liefert, ebenso wie *Isophtalophenon*, im Gegensatze zu den Angaben von Nölting und Kohn (vergl. S. 1652) ein *Dioxim*, $C_6H_4{=}[-C(C_6H_5){=}NOH]_2$; das erstere schmilzt bei 235°, das letztere bei 70 bis 75°. — Aus *Diacetylbernsteinsäureäther*, $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)COCH_3$, und Hydroxylamin entsteht ein *Dioxim*, $CH_3C(NOH)CH(CO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)C(NOH)CH_3$, welches in weifsen Nadeln krystallisirt und bei 190° unter Verpuffung schmilzt. Das ihm entsprechende *Bleisalz*, $C_{12}H_{18}O_6N_2Pb$, ist ein weifser, unlöslicher Niederschlag. — Bei der Einwirkung von *Zinkäthyl* auf ätherisches *Terephtalylchlorid* entsteht *Aethylterephatalyl*, $C_6H_4(COC_2H_5)_2$, welches aus Aether in weifsen, bei 220° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dasselbe verbindet sich nicht mit *Hydroxylamin*, wohl aber mit *Phenylhydrazin* und erinnert in dieser Beziehung an das Phtalid (vergl. diesen Bericht, Seite 1664). — Aus *Tetramethyldiamidobenzophenon*, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, und *Hydroxylamin* entsteht bei Einwirkung von Hydroxylamin die bei 233° [1]) schmelzende Verbindung $HO{-}N{=}C[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Nach Fr. R. Japp und J. Raschen [2]) condensiren sich *Benzil* und *Isopropylalkohol* bei Gegenwart von kohlensaurem Kalium im Verlauf mehrerer Monate zu einer *Verbindung* $C_{31}H_{28}O_4$, welche in Alkohol schwer löslich ist und daraus in glänzenden, gelblichen Krystallen sich absetzt. Sie schmilzt bei 147 bis 148°. — Nach neueren Versuchen Derselben condensiren sich *Benzoïn* und reiner *Aethylalkohol* nicht [3]).

H. Klinger [4]) hat das von Ihm früher [5]) beschriebene *Isobenzil* weiter untersucht. Durch alkoholisches Kali wird es, ähnlich wie Benzil, unter vorübergehender Violettfärbung vorwiegend in Benzilsäure, zu geringem Theile in Benzoësäure übergeführt; von

---

[1]) Nach einer Berichtigung, Ber. 1887, 228. — [2]) Chem. Soc. J. 49, 832; vgl. JB. f. 1885, 1649. — [3]) JB. f. 1885, 1649. — [4]) Ber. 1886, 1862. — [5]) JB. f. 1883, 994.

Salpetersäure wird es unter Bildung von Benzil und Benzoësäure, resp. Nitrobenzoësäuren angegriffen. Nach Hintze krystallisirt es monosymmetrisch [$a : b : c = 0{,}96083 : 1 : 0{,}82579$; $\beta = 79^{0}\,59'\,40''$; $0P$, ∞P, $+P$; $\infty P : \infty P = 86^{0}\,50'$; $0P : \infty P = 82^{0}\,45'$; $0P : +P = 54^{0}\,4'$; $+P : +P = 68^{0}\,15'$]. — Bei Versuchen, aus gewöhnlichem Benzil Isobenzil darzustellen, fand Derselbe, dafs ersteres in ätherischer Lösung unter der Einwirkung des *Sonnenlichts* zu *Benzilbenzoïn*, $C_{42}H_{32}O_6 = 2\,C_6H_5COCOC_6H_5 \,.\, C_6H_5{-}CH(OH){-}CO{-}C_6H_5$, reducirt wird. Das Benzilbenzoïn scheidet sich in kleinen, gekreuzten Krystallen oder in Form krystallinischer Krusten ab. Getrocknet besteht es aus einem glanzlosen weifsen Krystallpulver, welches in durchscheinendem Lichte grünlichgelb aussieht. Es spaltet sich ungemein leicht in Benzil und Benzoïn: z. B. während des Schmelzens bei 134 bis 136°, oder beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln. Durch wässerige, heifse Kalilösung wird es bei Luftzutritt violett gefärbt, unter gleichzeitiger Spaltung in Benzil und Benzoïn, die nach und nach in Benzilsäure und Benzoësäure verwandelt werden. Erhitzt man das Benzilbenzoïn im Wasserstoffstrome mit wässerigem Alkali, so findet die Spaltung in seine Componenten zwar auch statt; die Violettfärbung aber tritt nicht ein und nur das Benzil wird in Bezilsäure übergeführt. — Im Anschlufs hieran untersuchte Derselbe das Verhalten von *Benzil* und *Benzoïn* gegen wässerige Alkalien. Das erstere wird durch wässerige Kali- oder Natronlauge, ohne Violettfärbung, in Benzilsäure neben Benzoësäure und Benzaldehyd übergeführt; das letztere wird nur bei Gegenwart von Sauerstoff, und zwar unter Violettfärbung der Lösung, angegriffen; es verwandelt sich in Benzil, welches sich dann in beschriebener Weise weiter verändert. Zur *Darstellung* von *Benzilsäure*, $(C_6H_5)_2OC(OH)CO_2H$, empfiehlt Derselbe hiernach, 3 Thle. Benzoïn mit 4 Thln. Kalihydrat und 50 bis 60 Thln. Wasser im Luftstrome circa fünf Stunden zu erhitzen. Die so erhaltene Lösung schüttelt man zur Entfernung von Benzhydrol und etwas Benzaldehyd zuerst mit Aether aus und versetzt sie dann mit festem Kalihydrat, wodurch sich benzilsaures Kalium ausscheidet. — *Phenanthrenchinon* wird im Sonnen-

lichte in ätherischer Lösung unter gleichzeitiger Bildung von Aldehyd zu *Phenanthrenhydrochinon* reducirt; *Anthrachinon* bleibt unter gleichen Bedingungen unangegriffen. — Der *Verlauf* der *Belichtung organischer Substanzen* ist wesentlich abhängig von der Natur des Lösungsmittels; in alkoholischer Lösung entstehen z. B. aus *Benzil* und Phenanthrenchinon andere Producte wie in ätherischer.

F. R. Japp und W. P. Wynne[1]) erhielten *Methyldiphenylglyoxalin*, $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5C{-}NH{-}C(CH_3){=}N{-}C{-}C_6H_5$, indem Sie eine 40° warme alkoholische Lösung von 20 Thln. *Benzil* und 8,5 Thln. *Acetaldehyd* mit Ammoniak sättigten und nach 24 Stunden in Wasser eintrugen. Hierbei scheidet sich die neue Verbindung in weifsen Flocken ab und wird dann durch Auflösen in Salzsäure, Wiederabscheiden aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak und Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol gereinigt. Sie bildet schwach gelbe, nach L. Fletscher orthorhombische Krystalle [$a : b : c = 1{,}207 : 1 : 1{,}929$; beobachtet: (010), (001), (012), (201), (111), (112), (113); (011) : (010) = 27° 24′; (101):(001) = 57° 58,5′; (110):(100) = 50° 21′] und schmilzt bei 235°; eine schwache Base, giebt sie ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{15}NCl)_2PtCl_4 . 2H_2O$; ihr *salzsaures Salz* wird je nach den Bedingungen in langen, seideglänzenden Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten. — *Isobutyldiphenylglyoxalin*, auf ähnliche Weise aus *Isovaleraldehyd*, *Benzil* und Ammoniak dargestellt, $C_{19}H_{20}N_2 = C_6H_5C{-}NH{-}C[CH_2CH(CH_3)_2]{-}N{-}C{-}C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol oder Alkohol in seideglänzenden, bei 223° schmelzenden Nadeln; sein *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{21}NCl)_2 . PtCl_4$, besteht aus einem amorphen, gelbbraunen Pulver oder kleinen Krystallen. — *Zimmtaldehyd* und *Benzil* liefern mit Ammoniak unter den angegebenen Bedingungen *Dibenzoyldicinnylendiamin*, $C_{32}H_{28}N_2O_2$, nach folgender Gleichung $C_{14}H_{10}O_2 + 2C_6H_5CHCHCHO + 2NH_3 = 2H_2O + CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5){-}CH(-NHCOC_6H_5, -CHCHC_6H_5)$.

---

1) Chem. Soc. J. 49, 462; vgl. JB. f. 1885, 1648.

Das Diamin scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung als weifses Pulver ab; es löst sich in heifsem Phenol und wird daraus durch Alkohol in Form mikroskopischer Prismen wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 264°; wird es mit methylalkoholischem Kali einige Zeit auf 150° erhitzt, so zerfällt es in Benzoësäure und eine Verbindung $C_{25}H_{22}N_2$, welche aus Benzol in gelblichen Krystallen vom Schmelzpunkt 207° sich abscheidet und von Japp und Wynne als *Benzenyldicinnylendiamin*, $C_6H_5C{=}N{-}CH(CHCHC_6H_5)CH(CHCHC_6H_5)NH$, betrachtet wird. Ihr *Chloroplatinat*, $(C_{25}H_{23}N_2Cl)_2 . PtCl_4$, besteht aus seideglänzenden, gelben Nadeln. — Aufser dem zuerst erwähnten Diamin entsteht bei der in Rede stehenden Reaction zwischen Ammoniak, Benzil und Zimmtaldehyd das in Alkohol lösliche *Cinnamilbenzil*, $C_{37}H_{30}N_2O_3$, welches nach folgender Gleichung sich bildet: $2\,C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHCH{-}CHO + 2\,NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2\,H_2O$. Es krystallisirt entweder in langen Nadeln oder in kurzen Prismen und schmilzt bei 188°. Durch methylalkoholisches Kali wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure und eine Substanz $C_{30}H_{26}N_2O_2$ gespalten, die den Namen *Cinnidimabenzil* erhielt. Aus ihrer Phenollösung wird sie durch Alkohol als krystallinisches, bei 283° schmelzendes Pulver abgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt Cinnimabenzil in Benzilimid, Zimmtaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak: $C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2\,H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_9H_8O + C_7H_6O_2 + NH_3$.

Nach F. R. Japp und W. P. Wynne[1]) erhält man krystallisirtes *Imabenzil*[2]), dem die Formel $C_{35}H_{28}N_2O_3$ zukommt, wenn man Ammoniak in eine warme, bei 40° gesättigte alkoholische Lösung von Benzil leitet. Nach 24 Stunden scheidet sich Imabenzil in farblosen prismatischen Krystallen ab; in der Lösung finden sich Benzilimid und Bezilam. Aus Alkohol und noch besser aus Methylalkohol läfst sich Imabenzil leicht umkrystallisiren, wenn man es in fein gepulvertem Zustande mit ihnen erwärmt. Es schmilzt bei 194°; schmilzt und zersetzt sich jedoch bereits bei 140°, wenn es dieser Temperatur einige Zeit ausge-

[1]) Chem. Soc. J. 49, 462. — [2]) JB. f. 1883, 990.

setzt bleibt. Nach L. Fletcher krystallisirt es orthorhombisch [$a:b:c = 1,525:1:0,788$; Formen: (110), (011); Winkel: (011):(010) = 51° 45′; (101):(001) = 27° 20′; (110):(100) = 56° 45. Imabenzil entsteht nach Japp und Wynne folgender Gleichung gemäfs: $2C_{14}H_{10}O_2 + C_6H_5CHO + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + 2H_2O$. Durch kalte concentrirte Schwefelsäure wird es in Benzilam, $C_{21}H_{15}NO$, Benzaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt: $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{15}NO + C_7H_6O + C_7H_6O_2 + NH_3$; verdünnte, siedende Schwefelsäure dagegen spaltet es in Benzilimid, Benzil und Ammoniak: $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = C_{21}H_{17}NO_2 + C_{14}H_{10}O_2 + NH_3$; in derselben Weise wirkt auch siedender Eisessig.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki[1]) fanden in Verfolg Ihrer Untersuchungen über die Condensation von *m-Oxybenzoësäure*[2]), dafs, wenn 1 Thl. der letzteren mit 2 Thln. *Benzoësäure*, 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser zehn Stunden auf 180 bis 200° erhitzt wird, sich *Anthrarufin*, *Erythrooxyanthrachinon*, *Anthraflavinsäure*, *m-Benzdioxyanthrachinon* und *Oxyanthrachinon* bilden. Zur Trennung dieser Substanzen wird das durch Wasser abgeschiedene und mit Wasser ausgekochte Reactionsproduct mit heifsem Barytwasser behandelt, wobei Anthrarufinbaryum[3]) ungelöst bleibt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Erythrooxyanthrachinonbaryum ab. Von den aus der Mutterlauge durch Säure abgeschiedenen Substanzen wird Anthraflavin durch Benzol nicht gelöst; die beiden anderen Oxyanthrachinone müssen in die entsprechenden Aethylverbindungen übergeführt werden, von denen sich *Acetylmonooxyanthrachinon*, $C_{14}H_7O_3(C_2H_3O)_2$, (Schmelzpunkt 158°) in heifsem Alkohol sehr leicht, *Diacetylbenzdioxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_4(C_2H_3O)_2$, (Schmelzpunkt 199°) dagegen nur schwer löst. Anthraflavinsäure ist das Hauptproduct dieser Condensation.

---

[1]) Ber. 1886, 329. — [2]) JB. f. 1885, 580. — [3]) Nach einer späteren Notiz, Ber. 1886, 752, findet sich neben diesem auch noch *Erythrooxyanthrachinon*; sie lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Acetylderivate in Alkohol — das des letzteren ist leicht löslich — von einander trennen; vgl. JB. f. 1882, 792.

E. Noah[1]) erhielt *Xanthopurpurin*, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ [2]), neben *Anthrachryson* durch siebenstündiges Erhitzen von 1 Thl. symmetrischer *Dioxybenzoësäure* [3]) mit 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Schwefelsäure auf 105 bis 110°. Wenn das durch Wasser abgeschiedene Reactionsproduct mit Aether ausgezogen wird, bleibt Anthrachryson fast vollständig zurück. Das mit Aether Extrahirte behandelt man zuerst mit Wasserdampf, dann mit Benzol, von welchem fast nur Xanthopurpurin aufgenommen wird; durch schmelzendes Kali wird dieses leicht in *Purpurin* übergeführt.

E. L. Cahn[4]) hat das *Dimethylanthrachryson*, $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(OH)_4$ [5]), genauer untersucht. Es schmilzt noch nicht bei 360° und sublimirt schwierig in gelben Blättchen; in warmem Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig löst es sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol, Petroläther und Wasser nicht. Durch Alkalien wird es mit gelbrother Farbe aufgenommen; Beizen färbt es nicht an. Seine fuchsinrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsbänder in Grün. Die *Tetraacetyl*verbindung, $C_{14}H_2(CH_3)_2O_2(C_2H_3O_2)_4$, bildet kanariengelbe, glasglänzende Nadeln, die bei 234° schmelzen.

E. Noah[6]) erhielt *Pentaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_3O_2(OH)_5$, neben *Anthrachryson*, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$ und *Rufigallussäure*, $C_{14}H_2(OH)_6O_2$, durch 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen gleicher Moleküle *Gallussäure*, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, und „symmetrischer" *Dioxybenzoësäure* (vgl. oben) mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 170°. Die durch Wasser abgeschiedenen Oxyanthrachinone werden mit Alkohol extrahirt und dann in die Acetylverbindungen übergeführt, von denen nur die des Pentaoxyanthrachinons sich in heifsem Alkohol löst. Sie wird durch kalte, concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Das Pentaoxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen Säulen. Es schmilzt noch nicht bei 160° und sublimirt, unter geringer Zersetzung,

---

[1]) Ber. 1886, 332. — [2]) JB. f. 1872, 543; f. 1874, 487; f. 1877, 587, 592. — [3]) JB. f. 1871, 615. — [4]) Ber. 1886, 755. — [5]) JB. f. 1885, 580. — [6]) Ber. 1886, 751.

in gelbrothen Blättchen. In Aceton und heifsem Alkohol ist es leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich. Von Kali- oder Natronlauge wird es, je nach deren Concentration, mit grüner oder gelbrother, von Ammoniak mit gelbbrauner Farbe gelöst; seine braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt zwei Absorptionsstreifen bei F und bE. Es färbt gebeizte Zeuge an. — *Pentacetylpentaoxyanthrachinon*, $C_{14}H_3O_2(OC_2H_3O)_5$, krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 253°. — *Anthrachryson* und *Rufigallussäure* lassen sich leicht durch wasserhaltigen Alkohol von einander trennen, worin letztere so gut wie unlöslich ist. Anthrachryson [1]) schmilzt noch nicht bei 360°, sublimirt unter theilweiser Verkohlung in gelben Blättchen, ist leicht in Alkohol und in Aceton, sehr schwer in Benzol, Xylol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich. Seine *Acetyl*verbindung, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, fast weifse Nadeln, schmilzt bei 253°. — Ein *Nitroanthrachryson* konnte nicht erhalten werden, da Anthrachryson von rauchender Salpetersäure gespalten wird.

Nach G. Link [2]) krystallisirt *Phenyl-β-brombutyryllacton*, $C_6H_5CH{=}(-O-, -CHBr-CH_2-){=}CO$, monosymmetrisch; $a : b : c = 0{,}5883 : 1 : 0{,}7897$; $\beta = 64^0\,44'$; beobachtet: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $P\!\!\!-\infty(011)$; $(011):(001) = 38^0\,18'$; $(1\bar{1}0):(001) = 67^0\,42'$; $(1\bar{1}0):(011) = 89^0\,45'$; optische Axenebene das Klinopinakoid. — *Phenyloxybutyrolacton*, $C_6H_5C(OH){=}(-O-, -CH_2-CH_2-){=}CO$, krystallisirt monosymmetrisch; $a : b : c = 2{,}2566 : 1 : 3{,}0965$; beobachtet: $0P(001)$, $\infty P(110)$, $\infty P\!\!\!-\infty(100)$, $P\!\!\!-{}^5/_3(355)$, ${}^1/_{30}P(1.1.30)$, ${}^7/_5P\!\!\!-\infty(705)$; $(100):(001) = 66^0\,34'$; $(\bar{1}.\bar{1}.30):(001) = 14^0\,15'$; $(110):(1\bar{1}0) = 128^0\,56'$.

W. Wislicenus [3]) hat die von Ihm beschriebene *Benzylcyanid-o-carbonsäure*, welche beim Erhitzen von *Phtalid* mit *Cyankalium* auf 180 bis 185° entsteht [4]), genauer beschrieben und es ist nun den früheren Angaben Folgendes beizufügen. Die freie Säure, $C_6H_4{=}(-CH_2CN, -COOH)$, besteht aus einem weifsen, un-

---

[1]) JB. f. 1872, 534. — [2]) Zeitschr. Kryst. 12, 447. — [3]) Ann. Chem. 233, 101. — [4]) JB. f. 1885, 1647.

deutlich krystallinischem Pulver; ihr *Calcium*salz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Bei der Reduction derselben in alkoholischer Lösung mit Zink und Eisessig bildet sich die bei 107 bis 108° schmelzende *Aethylphenylessig-o-carbonsäure*, $C_7H_6(COOH)COOC_2H_5$. Die ihr entsprechende, gleichfalls schon früher beschriebene *Phenylessig-o-carbonsäure* hat sich als identisch mit der *Isuvitinsäure* erwiesen [1]). Sie schmilzt bei 175° unter Abgabe von Wasser; ihr *Baryum*salz ist in heifsem Wasser weniger löslich wie in kaltem; bei der Destillation ihres *Calcium*salzes mit Natronkalk bildet sich neben Toluol auch eine geringe Menge von Anthracen. — Wird *Phtalid* mit dem Cyankalium auf 190° erhitzt, so bildet sich das in Wasser schwer lösliche *Kalium*salz einer *Säure*, $C_{18}H_{(12 \text{ bis } 14)}N_2O_3$, die aus Eisessig in mikrokrystallinischen Flocken sich abscheidet und bei 240 bis 245° schmilzt. — *Valerolacton* (5 Thle.) und *Cyankalium* (4 Thle.) wirken erst bei 280 bis 290° auf einander ein unter Bildung von *γ-cyanvaleriansaurem Kalium*, $CH_3\overline{CHCH_2CH_2CO-O} + KCN = CH_3CH(CN)CH_2CH_2CO_2K$. Die *freie Säure* siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°, erstarrt in der Kälte langsam und schmilzt dann, aus Aether umkrystallisirt, bei 95 bis 96°. Ihr *Silber*salz ist weifs, flockig, leicht zersetzlich. Beim Verseifen entsteht aus ihr *α-Methylglutarsäure*, $C_6H_{10}O_4$ [2]).

V. Meyer und F. Münchmeyer [3]) machten darauf aufmerksam, dafs man das *Phenylhydrazin* nicht als ein ebenso allgemeines *Reagens* auf *Aldehyde* und *Ketone* betrachten dürfe, wie das *Hydroxylamin*, da es auch mit einigen *Lactonen* in Aether schwer lösliche Verbindungen liefert, z. B. mit *Phtalid*, $C_8H_6O_2$, eine solche $C_{14}H_{12}ON_2$, welche aus Wasser oder Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 165° krystallisirt. Die einfachen *Lactone* der *Fettreihe* geben, einige Stunden mit Phenylhydrazin im Wasserbade erhitzt, keine in Aether unlöslichen Verbindungen.

Nach J. Bredt [4]) wird *Isocaprolacton* durch alkoholische

---

[1]) JB. f. 1866, 629; f. 1885, 1522. — [2]) JB. f. 1883, 1363. — [3]) Ber. 1886, 1706, 2132. — [4]) Ber. 1886, 513.

Chlor- oder Bromwasserstoffsäure sehr leicht in die *Aether* der *γ-Monochlor-* oder *γ-Monobromisocapronsäure* verwandelt: $(CH_3)_2C(-O)CH_2CH_2CO + HX + C_2H_5OH = (CH_3)_2CXCH_2CH_2CO_2C_2H_5 + H_2O$. Diese Aether sind unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar; aus dem gebromten spaltet sich Bromäthyl ab und es entsteht das ursprüngliche Lacton; der gechlorte verliert dagegen hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure. Unter 12 mm Druck siedet *γ-Monochlorisocapronsäure-Aethyläther* ohne Zersetzung bei 88°. Durch salpetersaures Silber wird den Estern schon bei 100° das Halogen völlig entzogen. — *Camphansäure*[1], $C_{10}H_{14}O_4$, das Lacton der Oxycamphersäure, wird durch alkoholische Salzsäure nur in *Camphansäure-Aethyläther* übergeführt; der *saure Camphersäure-Aethyläther* wird durch dasselbe Agens nur zu sehr geringem Theil in den neutralen Aether verwandelt.

H. Kiliani[2]) stellte das *Lacton* der *Lävuloselactonsäure*, $C_7H_{12}O_7$, dar, indem Er rauchende Salzsäure auf *Lävulosecyanhydrin*[3]) einwirken liefs. Es wird als hellrother, in Wasser sehr leicht löslicher Syrup erhalten, der nach und nach krystallinisch erstarrt. Das festgewordene Lacton beginnt bei 126° zu erweichen und schmilzt bei 130°; aus Alkohol krystallisirt es in Tafeln oder Prismen; seine wässerige Lösung dreht das polarisirte Licht nach rechts. — Durch Wasser wird Lävulosecyanhydrin zum Theil in lävulosecarbonsaures Ammoniak, zum Theil in Blausäure und Lävulose gespalten: I. $C_7H_{13}O_6N + 2H_2O = C_7H_{13}O_8NH_4$; II. $C_7H_{13}O_6N = C_6H_{12}O_6 + CNH$. — Reine *Lävulosecarbonsäure* wird von Baryt- und Kalkwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen, in welcher Hinsicht die frühere Angabe zu berichtigen ist.

Nach Demselben[4]) entsteht bei Oxydation von *Dextrosecarbonsäure*, $CH_2(OH)-(CHOH)_5-COOH$, (vergleiche diesen Bericht, Säuren S. 1385) mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 bei 40° die normale *Pentoxypimelinsäure*, $C_5H_5(OH)_5(CO_2H)_2$, deren Kalksalz sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, ziemlich leicht gewinnen läfst. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Oxal-

[1]) JB. f. 1872, 744. — [2]) Ber. 1886, 1914. — [3]) JB. f. 1885, 1739. — [4]) Ber. 1886, 1916.

säure bildet sich *Pentoxypimelinlacton*, $C_7H_{10}O_8$, welches bei 143° schmilzt und sich äufserst leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Durch Kochen desselben mit Wasser und den kohlensauren Salzen von *Calcium*, *Baryum*, Blei entstehen die entsprechenden schwerlöslichen Pentoxypimelate; denen der beiden zuerst genannten Metalle kommen folgende Formeln zu: $C_7H_{10}O_9Ca.4H_2O$ und $C_7H_{10}O_9Ba.3H_2O$.

Th. Liweh[1]) hat *Anisylbrombutyrolacton*, $C_6H_4(OCH_3)$ $-\overline{CH-CHBr-CH_2-CO-O}$, gemessen. Es krystallisirt monosymmetrisch; ($a:b:c = 1{,}6554 : 1 : 0{,}5997$; $\beta = 85°56'$; $(110):(\bar{1}10) = 62°24'$; $(011):(0\bar{1}1) = 82°0'$; $(100):(011) = 86°56'$).

Campher und Verwandtes.

Auf einen Aufsatz von F. A. Flückiger: zur Geschichte des *Camphers* mufs verwiesen werden[2]).

A. Haller[3]) hat *chinesisches Camphol* (*N'gai-Campher*), *Bangphiên-Camphol* und *Matricariacampher* als identisch mit dem *Baldriancamphol* (Schmelzpunkt 208°8; $[\alpha]_D = -37{,}77$) erkannt, durch Ueberführen derselben in Campher, Bromcampher und Camphersäure.

Nach L. Balbiano[4]) wird *Camphophenylhydrazin*[5]) in ätherischer Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff in harzige Substanzen, Anilin und *Campholennitril* übergeführt: $C_{10}H_{16}=N-NHC_6H_5 + HCl = NH_3C_6H_5Cl + C_9H_{15}CN$. Bei Gegenwart von Wasser bildet sich aufserdem noch Campher und Phenylhydrazin. — Aus *Monobromcampher* und *Phenylhydrazin* erhielt Balbiano bei Wasserbadtemperatur eine feste, gelbrothe Masse, welche die Zusammensetzung $C_{22}H_{28}N_4$, besafs. Er gab ihr den Namen *Camphyldiphenyldihydrazin*; sie schmilzt bei 55° und soll sich nach folgender

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 12, 153. — [2]) Arch. Pharm. [3] 24, 625. — [3]) Compt. rend. 103, 64, 151. — [4]) Gazz. chim ital. 16, 132. — [5]) JB. f. 1885, 1116.

Gleichung gebildet haben: $C_{10}H_{15}BrO + 3\,C_6H_5N_2H_3 = C_{10}H_{15} \equiv(=N_2HC_6H_5, -NH-NHC_6H_5) + C_6H_5N_2H_3 . HBr + H_2O$.

P. Cazeneuve[1]) beschrieb einen *Mononitrocampher*, $C_{10}H_{15}O(NO_2)$, welcher bei 97° weich wird und sich gegen 150° zersetzt. Er besitzt die specifische Drehung $[\alpha]_j = -18{,}7°$, röthet Lakmus, zersetzt Carbonate und giebt krystallisirende Salze mit Alkalien, Eisen, Kupfer, Silber, Calcium und *Zink*. Das letztere Salz entsteht, wenn *Monochlornitrocampher* vom Schmelzpunkt 96° in alkoholischer Lösung mit Kupfer-Zink gekocht wird. Die braune Lösung läfst sich durch Zinkstaub von Kupfer befreien und hinterläfst dann beim Verdunsten das Salz $[C_{10}H_{14}(NO_2)O]_2Zn$, als weifses, krystallinisches Pulver. Aus Alkohol erhält man dasselbe in orthorhombischen Tafeln; sein Drehungsvermögen $[\alpha]_j$ beträgt + 275°. Durch Salzsäure entsteht aus dem Zinksalz der Nitrocampher.

G. Bouchardat und J. Lafont[2]) haben *Tereben* (Siedepunkt 156°) mit $1^1/_2$ Vol.-Thln. *Eisessig* längere Zeit unter Luftabschlufs auf 100° erhitzt und dabei in geringer Menge ein bei 215° siedendes *Borneolacetat*, $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$, erhalten. Dieses ist inactiv, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,977 und wird durch alkoholisches Kali bei 100° in Essigsäure und ein *inactives Borneol (Camphenol)*, $C_{10}H_{17}OH$, zerlegt, welches bei 208 bis 211° unverändert siedet, leicht sublimirt und gegen 185 bis 190° schmilzt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt wahrscheinlich höher. Das ihm entsprechende, feste *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{17}Cl$, siedet bei 207°. — In ähnlicher Weise haben Dieselben aus *Kautschin*[3]) (Siedepunkt 175 bis 178°), indem Sie dasselbe 60 Stunden hindurch mit Eisessig erhitzten, ein *Terpilenacetat*, $C_{10}H_{17}(C_2H_3O_2)$, erhalten, welches bei 110 bis 115° unter 10 mm Druck, bei 230 bis 235° bei gewöhnlichem Druck siedet, im letzteren Falle jedoch nicht unzersetzt. Seine Dichten bei 0°, 18° und 100° sind 0,9705, 0,957 und 0,8896; seine Dampfdichte entspricht der theoretischen. Aus ihm wurde ein *inactives Ter-*

[1]) Compt. rend. 103, 275. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 9, 507; Compt. rend. 102, 171, 1555; Bull. soc. chim. [2] 45, 164; 46, 199. — [3]) JB. f. 1879, 576.

pilenol durch Verseifung dargestellt, welches unter 10 mm Druck bei 114 bis 118° siedet, die normale Dichte besitzt und bei — 15° noch nicht erstarrt. — Dieselben haben ferner französisches *Terpentinöl* lange Zeit mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und dabei eine Reihe von Terebenthenen, Terpilenolen und Borneolen erhalten, auf deren Beschreibung und Trennung jedoch hier nur verwiesen werden kann.

G. Arth[1]) veröffentlichte eine umfangreiche Abhandlung über das *Menthol*[2]). Die beiden ölförmigen, bereits früher erwähnten Säuren, welche neben Butter-, Propion-, Ameisen-, Oxal- und Kohlensäure aus dem Menthol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen, werden nun genauer beschrieben. Die eine, *Oxymenthylsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, siedet bei 280° (bei 173 bis 175° unter 15 mm Druck); sie ist in Wasser nur wenig löslich und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche, krystallisirende *Salze*. Zur Reindarstellung der Säure bedient man sich des bereits früher erwähnten *Silber*salzes. Der *Methyläther*, $C_{10}H_{17}(CH_3)O_3$, siedet bei 136 bis 137° (17 mm); der *Aethyläther* bei 145° (15 mm). — Die zweite Säure, *β-Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, zweibasisch und zur Oxalsäurereihe gehörend, krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 87,5°; in Wasser, Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht. — *Menthylurethan*, $C_{11}H_{21}NO_2$, besteht aus farblosen, prismatischen Krystallen rhombischer Basis; es sublimirt leicht und schmilzt bei 165°; von Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure wird es leicht, von Wasser nicht aufgenommen. Sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -85° 11'$. Das Urethan zerfällt leicht in Kohlensäure, Ammoniak und Menthol; durch Essigsäureanhydrid wird es unter Bildung von Kohlensäure, Acetamid und *essigsaurem Menthol*, $C_{10}H_{19}O(C_2H_3O)$, zerlegt. — *Benzylidenmethylurethan*, $(C_{10}H_{19}O-CO-NH-)_2=CHC_6H_5$, aus dem Urethan und Benzaldehyd mittelst Salzsäure dargestellt, besteht aus Nadeln vom Schmelzpunkte 143°; mit verdünnter Salzsäure erhitzt, spaltet es sich in seine Generatoren. — Durch alkoholisches

---

[1]) Ann. chim. phys. [6] 7, 433 bis 499. — [2]) JB. f. 1884, 1066.

Kali wird Menthylurethan in Menthol, Wasser und Caliumcyanat gespaltet. Bei seiner Darstellung aus Mentholnatrium (in Toluol gelöst) und Cyan oder Chlorcyan, entsteht auch *Menthylcarbonat*, $CO(OC_{10}H_{19})_2$, perlmutterglänzende Krystalle, die bei 105° schmelzen; besonders aus Aether werden sie gut ausgebildet erhalten. Das specifische Drehungsvermögen dieses Carbonats beträgt $[\alpha]_D = -92^0 52'$. — *Menthylbenzoat*, $C_6H_5CO_2C_{10}H_{19}$, durch Erhitzen von Menthol mit Benzoësäure auf 170° dargestellt, schmilzt bei 54° und siedet gegen 230°; bei 250° zerfällt es im geschlossenen Rohr in Benzoësäure und Menthen. — *Menthylsuccinat*, $C_2H_4(CO_2C_{10}H_{19})_2$, rhombische Octaëder, schmilzt bei 62° und siedet über 220°; sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -81^0 52'$. — *Menthylbernsteinsäure*, $C_2H_4(CO_2C_{10}H_{19})CO_2H$, aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt, schmilzt bei ca. 62° und hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -59^0 63'$. Ihr *Silber*- und *Gold*salz sind in Wasser schwer löslich. — *Menthylphtalat*, $C_6H_4(CO_2C_{10}H_{19})_2$, besteht aus rhombischen, bei 133° schmelzenden Krystallen; sein specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -94^0 72'$. — *Menthylphtalsäure*, $C_6H_4(CO_2C_{10}H_{19})CO_2H$, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, die bei 110° schmelzen; ihr specifisches Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 105^0 55'$.

Chinone.

Nach G. Ciamician [1]) wird *Chinon* in alkoholischer Lösung durch das *Sonnenlicht* zu *Hydrochinon*, unter gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd, reducirt.

Nach R. Nietzki [2]) ist die von Seyda empfohlene Methode [3]) zur *Darstellung* von *Chinon* und *Hydrochinon* keineswegs der früher von Ihm [4]) angegebenen vorzuziehen. Diese letztere ändert Er jetzt dahin ab, dafs Er käufliches *Natriumdichromat*, wel-

---

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 111. — [2]) Ber. 1886, 1467. — [3]) JB. f. 1883, 1248. — [4]) JB. f. 1878, 651.

ches sich in Wasser leicht löst, in concentrirte Lösung und unter Kühlung zu einem Gemisch von 1 Thl. Anilin, 25 Thln. Wasser und 8 Thln. Schwefelsäure hinzugiebt, bis eine trübe, braune Flüssigkeit entstanden ist. In diese wird dann schweflige Säure eingeleitet und das *Hydrochinon* in Aether aufgenommen, um hernach durch Dichromat und Schwefelsäure zu Chinon oxydirt zu werden.

Nach Th. Liweh [1]) krystallisirt *p-Dichlordibromchinon*, $C_6Cl_2Br_2O_2$ [2]), monosymmetrisch [$a : b : c = 1{,}446 : 1 : 2{,}850$; $\beta = 77^0\,30'$; beobachtet: $0P$ (001), $\infty P \infty$ (100), $+2P\infty$ ($\bar{2}01$), $+P$ ($\bar{1}11$); (001) : (100) = $77^0\,30'$; (001) : ($\bar{1}11$) = $80^0\,23'$; (100) : ($11\bar{1}$) = $59^0\,16'$].

R. Nietzki und J. Preusser [3]) erhielten farblose Nadeln von *salzsaurem Diamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 . 2HCl$, als Sie *Dinitrohydrochinon* oder *Diacetyldinitrohydrochinon* [4]) in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eintrugen und dann die Lösung mit Salzsäuregas sättigten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich; durch Oxydationsmittel wird die aus ihm erhaltene Base ungemein schnell braun gefärbt. Wird das salzsaure Salz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so bildet sich *Tetraacetyldiamidohydrochinon*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$, welches aus Alkohol in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 216° krystallisirt. Von Alkalien wird diese Verbindung gelöst; bei Zutritt von Luft zu diesen grüngegefärbten Lösungen scheiden sich gelbe, schillernde Krystallnadeln aus, welche durch Reductionsmittel in *Diacetyldiamidohydrochinon*, $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$, übergeführt werden. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gegen 240° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln und wird durch Eisenchlorid in das eben erwähnte, goldgelbe Chinon zurückverwandelt. Kocht man dieses mit Salzsäure, so entsteht eine in schwarzen Nadeln krystallisirende, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, vielleicht das *Chinondiimid*, $C_6H_2O_2(NH)_2$.

Ph. de Clermont und P. Chautard [5]) haben nachgewiesen, daſs bei Einwirkung überschüssigen Chloracetyls resp. Brom-

---

[1]) Zeitschr. Kryst. 11, 246. — [2]) JB. f. 1885, 1666. — [3]) Ber. 1886, 2247. [4]) JB. f. 1878, 563 f. — [5]) Compt. rend. 102, 1072.

acetyls auf *Chinon* und darauf folgender Destillation *Phenylacetat* übergeht, während *Acetylchlor-* resp. *Acetylbromhydrochinon* zurückbleibt. Die erstere Verbindung, $C_6H_3Cl(OH, OC_2H_3O)$, krystallisirt in Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, oder in rechtwinkligen Prismen vom Schmelzpunkt 62°. — Brenzkatechin und Chinon vereinigen sich in ätherischer Lösung zu *Brenzkatechinchinon*, $C_6H_4(OH)-O_2-C_6H_4(OH)$. — Das *Pyrogallochinon* ist nach Ihnen identisch mit *Purpurogallol* und besitzt die Formel $C_{20}H_{16}O_9$ [1]) $= C_{10}H_6(OH)_2O_2-O-C_{10}H_6(OH)_2O_2$. — *Phlorochinon*, $C_{18}H_{14}O_6$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von *Phloroglucin* (2 Mol.) und *Chinon* (1 Mol.) in rothen, grün und braun schimmernden, rechtwinkeligen Tafeln ab.

Nach A. Hantzsch [2]) kommt der *Nitranilsäure* die folgende Constitutionsformel zu $C_6(O_{[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]}, O_{[4]}, OH_{[5]}NO_{2[6]})$, da sie sich leicht aus dem basischen Natriumsalze der *Dioxychinonterephtalsäure*, $C_6(O_{[1]}, OH_{[2]}, COOH_{[3]}, O_{[4]}, OH_{[5]}, COOH_{[6]})$, durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure darstellen läſst. — Zu demselben Schlusse kommt R. Nietzki [3]), welcher durch Destillation von *Diamidotetraoxybenzol*, dem Reductionsproducte der Nitranilsäure, mit Zinkstaub p-Phenylendiamin erhalten hat.

A. Hantzsch und K. Loewy [4]) haben *Dioxychinondicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6O_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, durch Einleiten von trockener, salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in eine ätherische Lösung von *Chinonhydrodicarbonsäure-Aethyläther*, $C_6H_4O_2(CO_2C_2H_5)_2$ [5]), erhalten. Das Einleiten von salpetriger Säure setzt man fort, bis eine Probe der Lösung nach dem Verdunsten des Aethers sich durch Natron nicht mehr violett färbt. Man leitet dann Kohlensäure zur Verdrängung der Stickstoffoxyde ein und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum. Die neue Verbindung hinterbleibt in Form gelber, bei 151° schmelzender Prismen. Sie löst sich schwer in Wasser und in

[1]) Vgl. JB. f. 1872, 477; f. 1874, 471; f. 1876, 451. — [2]) Ber. 1886, 2398; vgl. diesen Bericht, Loewy: Synthesen mit Succinylobernsteinäther, S. 1395. — [3]) Ber. 1886, 2727. — [4]) Ber. 1886, 26. — [5]) JB. f. 1882, 895; f. 1885, 572.

Alkohol und wird am besten aus Chloroform umkrystallisirt. Ihre Lösungen sind gelbroth gefärbt, fluoresciren aber nicht. Mit Metallen liefert sie gelbgefärbte *Salze* der Formel $C_6O_2(OM)_2(CO_2C_2H_5)_2$. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_8Na_2.2H_2O$, ein in Natronlauge fast unlösliches, gelbes Pulver, wird bei 110° wasserfrei; alkoholhaltig, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8Na_2.2C_2H_6O$, wird es beim Behandeln des festen Aethers mit Natriumäthylat erhalten. Das *Magnesium*salz, (+ $^1/_2$ H_2O), besteht aus einem orangefarbenen Pulver; das *Mangan*salz, (+ $^1/_2$ H_2O), ist fleischroth; das *Silber*salz enthält gleichfalls $^1/_2$ Mol. Wasser. — Die dem Aether entsprechende freie Säure konnte aus ihm nicht dargestellt werden.

R. Nietzki und Th. Benckiser[1]) haben Ihre Arbeiten über *Krokonsäure* und *Leukonsäure* fortgesetzt[2]). Zur Darstellung der zuerst genannten Säure erhitzten Dieselben *salzsaures Diamidotetraoxybenzol* circa $^1/_2$ Stunde lang mit 4 Thln. Kaliumcarbonat, 60 Thln. Wasser und 3 Thln. gefällten Mangansuperoxyds. Auf Zusatz von Salzsäure und Baryumchlorid zu der filtrirten Lösung scheidet sich *krokonsaures Baryum*, $C_5BaO_5.3H_2O$, aus. — Das *saure krokonsaure Kalium*, C_5O_5HK, besteht aus braungelben Nadeln mit violettem Flächenschimmer; das *Kaliumnatriumkrokonat*, C_5O_5NaK, ist wasserhaltig schwefelgelb, wasserfrei tiefroth gefärbt, während umgekehrt das neutrale *Kalium*salz wasserhaltig roth, wasserfrei hellgelb aussieht. Aether und Acetylderivate der Krokonsäure konnten nicht erhalten werden. Erhitzt man das Ammoniumsalz der Krokonsäure einige Zeit mit wässerigem Ammoniak auf 100°, so scheiden sich kupferglänzende Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3N_3O_2$ aus, die in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. — Krokonsäure läfst durch schweflige Säure, Zinnchlorür, Zinkstaub u. s. w. sich leicht reduciren, und zwar scheint dabei 1 Mol. derselben 2 Atome Wasserstoff aufzunehmen. Der hierbei entstehende Körper konnte jedoch nicht isolirt werden; er geht, besonders in der Wärme, leicht in Krokonsäure über. Erhitzt man die letztere mit der acht- bis zehnfachen Menge Jodwasserstoff vom spec. Gewichte 1,7 einige Zeit auf dem Wasserbade, fügt

---

[1]) Ber. 1886, 293, 772. — [2]) JB. f. 1885, 1261; vgl. auch Nef, JB. f. 1885, 1528.

man dann zu der Lösung schweflige Säure und Chlorbaryum hinzu und neutralisirt sie, nachdem sie von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennt worden ist, mit Ammoniak, so scheidet sich gelbrothes, flockiges *Krokonsäurehydrürbaryum* ab. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_2O_{10}Ba_2 . 4 H_2O$; zur Reinigung wird es in Essigsäure gelöst und daraus durch Ammoniak wieder abgeschieden. Während des Waschens wird es oft tiefroth und krystallinisch und verliert dabei seine Löslichkeit in verdünnten Säuren, ohne jedoch eine tiefer gehende chemische Veränderung zu erleiden. Durch weitere Reduction entsteht aus ihm eine farblose Substanz. — Nach Nietzki und Benckiser's Versuchen kommt der von Lerch [1]) früher als *Hydrothiokrokonsäure* beschriebenen Substanz die Formel $C_5H_2SO_4$ zu; sie ist also eine Krokonsäure, in welcher ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist und wird deshalb besser als *Thiokrokonsäure* bezeichnet. In freiem Zustande ist sie von Ihnen nicht erhalten worden. Zur Darstellung ihres *Baryumsalzes* leitet man in die mit 2 Mol. Salzsäure angesäuerte Lösung des krokonsauren Kali's Schwefelwasserstoff, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt die Filtrate mit Kalilauge; sie färben sich hierdurch blutroth und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich aus ihnen granatrothe, grünlich schimmernde Nadeln aus, ein Gemenge von krokonsaurem und thiokrokonsaurem Salze. Die angesäuerte Lösung des Niederschlages giebt mit Baryumchlorid eine Ausscheidung von krokonsaurem Baryum; aus der von diesem getrennten Lösung fällt auf Zusatz von Ammoniak das thiokrokonsaure Baryum aus, und zwar in Gestalt gelbrother Flocken, die sich nach einiger Zeit in violettschimmernde Krystalle verwandeln. Das bei 100° getrocknete Salz besitzt die Formel $C_5SO_4Ba . 2 H_2O$. — Nach Denselben entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das krokonsaure Salz zunächst wahrscheinlich eine Hydrosäure, welche durch Oxydation an der Luft wieder Wasserstoff verliert. — Die gleichfalls bereits durch Will [2]) und durch Lerch [1]) untersuchte *Leukonsäure* oder *Oxykrokonsäure* be-

[1]) JB. f. 1862, 276 f. — [2]) JB. f. 1861, 352, 354.

sitzt in lufttrockenem Zustande die Zusammensetzung $C_5H_{10}O_{10}$; der bei 100° getrockneten Substanz kommt die Formel $C_5H_8O_9$ zu. Sie wurde durch Eintragen fein gepulverter Krokonsäure in die sechs- bis achtfache Menge durch Eis gekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 in kleinen, farblosen Nadeln erhalten. Durch schweflige Säure wird sie, besonders vollständig bei Gegenwart von Chlorbaryum, in Krokonsäure zurückverwandelt. Diese Wiedererzeugung der Krokonsäure gelingt jedoch nicht mehr, wenn die Leukonsäure vorher in ein Salz verwandelt worden war, da hierbei die letztere in einer allerdings noch nicht aufgeklärten Weise zersetzt wird. — Mit *Hydroxylamin* giebt *Krokonsäure* dieselben Verbindungen wie *Leukonsäure*; sie scheiden sich als gelber, in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag aus, wenn eine Lösung von krokonsaurem Kalium und der äquivalenten Menge Salzsäure mit einem grofsen Ueberschusse an salzsaurem Hydroxylamin versetzt wird. Zur Trennung der beiden Verbindungen behandelt man das Gemenge mit kalter, verdünnter Sodalösung und leitet dann Kohlensäure bis zur Bildung von Dicarbonat ein. Die hierbei ungelöst bleibende Substanz, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkali und Abscheiden durch Säure gereinigt werden mufs, ein voluminöser, gelber Niederschlag, verwandelt sich beim Waschen mit Wasser in kleine, kugelige Krystallaggregate. Dieselbe zersetzt sich bei 172° unter schwacher Verpuffung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_5(NOH)_5$. Ein aus ihr darstellbares *Kalium*salz, $C_5H_3K_2N_5O_5$, besteht aus braungelben, in hohem Grade explodirbaren Flocken. Nietzki und Benckiser schliefsen hieraus, dafs der wasserfreien *Leukonsäure* die Formel C_5O_5 zukomme. Durch heifse concentrirte Kalilauge wird diese stickstoffhaltige Verbindung zu Ammoniak, Blausäure und Krokonsäure zerlegt. — Die zweite, bei obiger Reaction entstehenden Substanz, die von Sodalösung aufgenommen wird und sich daraus durch Säuren abscheiden läfst, zersetzt sich gegen 160°; ihre Zusammensetzung konnte noch nicht genau festgestellt werden. — Die Constitution der *Krokon-* und *Leukonsäure* anlangend, sind Nietzki und Benckiser geneigt, dem zuerst genannten Körper

die Formel $(CO)_3(COH)_3$, dem zweiten die folgende zuzuschreiben: $(CO)_5$, beidemale unter ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, und da der Muttersubstanz der Leukonsäure, der *Rhodizonsäure* wahrscheinlich die Formel $C(O)C(O)C(OH)C(O)C(O)C(OH)$ zukommt, so glauben Sie für die Leukonsäure die nachstehende annehmen zu müssen: $C(O)C(OH)C(O)C(OH)C(O)$. — *Krokonsaures Anilin*, $C_5H_2O_5(C_6H_7N)_2$, besteht aus hellgelben Blättchen; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade zersetzt es sich zu einer Verbindung $C_{17}H_{12}O_3N_2$, die sich in feinen, mennigrothen Nadeln ausscheidet. Dieses *Krokonsäuredianilid*, $C_5(OH)_2O(NC_6H_5)_2$, löst sich leicht in wässeriger Alkalilauge und wird daraus durch Säuren zum Theil wieder unzersetzt abgeschieden. Beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung zersetzt es sich zu Krokonsäure und Anilin; bei Anwendung einer ammoniakalischen Lösung entsteht die einbasische *Krokonaminsäure*, $C_5H_3NO_4$, welche schwerlösliche *Baryum-* und *Silbersalze*, und ein in rothen Prismen krystallisirendes *Ammoniumsalz*, $C_5H_2NO_4(NH_4)$, liefert. Das *Baryumsalz*, gelbe Nädelchen, besitzt bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_5H_2NO_4)_2Ba . 3H_2O$; das in goldgelben Nadeln krystallisirende Silbersalz färbt sich bei 100 bis 110° unter Wasserverlust roth und hat dann die Formel $C_5H_2NO_4Ag$. — Mit *Phenylhydrazin* vereinigt sich die *Krokonsäure* zu einer Verbindung $C_6H_5NHN{=}C_5O_2(OH)_2$, welche aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und erst über 300° schmilzt. Das ihr entsprechende *Kaliumsalz*, $C_{11}H_6N_2O_4K_2$, bildet schwarze, kupferglänzende Nadeln, die sich in Wasser leicht mit brauner Farbe lösen. — *Leukonsäure* scheint als solche ein Hydrazid nicht zu bilden. — Mit *o-Toluylendiamin* verbindet sich Krokonsäure sehr leicht zu einer zweibasischen *Säure*, $C_7H_6N_2C_5O(OH)_2$, feine, grünschillernde, in Wasser unlösliche Nadeln. Das entsprechende *Kalium*salz, $C_{12}H_6N_2O_3K_2$, krystallisirt in schwarzen, metallschimmernden Nadeln. — Aus Leukonsäure und *o-Toluylendiamin* entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{12}N_4O = C_7H_6{=}(-N{=}C-CO-C{=}N-,-N{=}C-C{=}N-){=}C_7H_6$,

welche aus Chloroform in goldgelben Nadeln krystallisirt. Sie enthält dann circa 20 Proc. Chloroform, das erst gegen 140° vollständig entweicht. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°; sie löst sich in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Phenylhydrazin liefert dieses *Leukonditoluylenchinoxalin* eine Verbindung $C_{23}H_{18}N_6$, welche aus Eisessig in zinnoberrothen Nadeln krystallisirt und die Eigenschaften einer schwachen Base zeigt. Ihre Salze sind dunkelgrün gefärbt; sie werden durch Wasser nicht zersetzt.

J. Sutkowski [1]) hat nachgewiesen, dafs sich *Thymochinonmonoxim* in rauchender Salzsäure allmählich zu *Dichlorthymochinon* und *salzsaurem Monochloramidothymol* spaltet [2]): $2C_{10}H_{12}=[-O-N(OH)-]+5HCl=C_{10}H_{10}Cl_2O_2+C_{10}H_{11}Cl(OH)NH_2 . HCl+NH_4Cl+H_2O$. Den Schmelzpunkt von Dichlorthymochinon bestimmte Er zu 105°. — Wird das salzsaure Monochlor-p-amidothymol in Eisessig mit Dichlorthymochinon oder mit Chloranil erhitzt, so entsteht neben Dichlorthymohydrochinon oder Tetrachlorhydrochinon ein rother *Farbstoff*, $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$. — Aus *p-Monoamidothymol* und *Chloranil* wurde auf analoge Weise ein *Farbstoff*, $C_{30}H_{38}N_2O_3$, erhalten: $3C_{10}H_{15}NO+2C_6Cl_4O_2 = 2C_6Cl_4(OH)_2+C_{30}H_{38}N_2O_3+NH_3$, der in Eisessig, Benzol und Alkohol leicht löslich ist und zur Reinigung aus alkoholischer Lösung durch Wasser und Kochsalzlösung abgeschieden wird.

Ueber einige Derivate des *β-Naphtochinons* berichtete R. Koreff [3]). Das Dioxim dieses Chinons, *Diisonitrosonaphtalinhydrür* oder *β-Naphtochinondioxim*, $C_{10}H_6(NOH)_{2[\alpha,\beta]}$, giebt ein dunkelrothes *Silber*salz, $C_{10}H_6(NOH)_{[\alpha]}(NOAg)_{[\beta]}$, aus welchem durch Jodmethyl der entsprechende *Methyl*äther als honiggelbes Oel gewonnen wird. Der nämliche Aether bildet sich auch bei Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf *β-Nitroso-α-naphtolmethyläther* [4]). Der isomere *β-Naphtochinondioxim-α-Methyläther*, $C_{10}H_6(NOH)_{[\beta]}(NOCH_3)_{[\alpha]}$, entsteht auf gleiche Weise aus *α-Nitroso-β-naphtolmethyläther* [5]); er krystallisirt aus Alkohol in

[1]) Ber. 1886, 2314. — [2]) JB. f. 1881, 642. — [3]) Ber. 1886, 176; vgl. JB. f. 1885, 1270. — [4]) JB. f. 1885, 1279; vgl. auch JB. f. 1875, 448. — [5]) JB. f. 1884, 1013.

hellgelben, bei 158 bis 159° schmelzenden Nadeln, die sich in alkalischen Flüssigkeiten mit hellgelber Farbe lösen. — Durch alkoholisches Zinnchlorür wird das β-Naphtochinondioxim zu dem bereits früher beschriebenen *Naphtalindiamin* [1]) reducirt. Den Schmelzpunkt des aus diesem Diamin und Phenanthrenchinon entstehenden *Diphenylennaphtochinoxalins* bestimmte Koreff zu 264° [2]). — Durch Oxydationsmittel, besonders durch alkalisches Ferricyankalium wird das *β-Naphtochinondioxim* in einer Verbindung $C_{10}H_6N_2O_6$ übergeführt, die aus Alkohol in langen, dünnen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Alkohol, Benzol, Ligroïn leicht, in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löst und gegen Reductionsmittel sehr beständig ist. Aus *β-Diphenylglyoxim* [3]) wird durch alkalisches Ferridcyankalium eine bei 114° schmelzende Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O_2$, erzeugt, welche wahrscheinlich, ebenso wie die vorher erwähnte, die Gruppe =NO—NO= enthält. — Durch *salzsaures* Hydroxylamin wird *α-Nitroso-β-naphtolmethyläther* in *β-Naphtochinondioxim* verwandelt.

A. Claus [4]) erhielt aus *Tetrachlornaphtochinon* [5]) mit alkoholischem Kali *Trichloroxynaphtochinon*, $C_{10}H_3Cl_3O_3$, als eine in gelben Nadeln krystallisirende, bei 235° schmelzende Verbindung, die sich an der Luft roth färbt und rothe, resp. braunrothe Salze liefert. — *Trichlornaphtochinonanilid*, aus dem Tetrachlorchinon und Anilin dargestellt, besteht aus kupferrothen, metallischglänzenden Nadeln; von Alkalien wird es mit violettrother Farbe, unter Bildung des *Trichloroxychinons* gelöst. Das entsprechende *p-Toluidinderivat* schmilzt bei 203°, die *o-Toluidinverbindung* bei 205°. — Bei zehnstündigem Erhitzen von *Dichlor-α-naphtochinon* [6]) mit 1 Thl. 90 procentigem Braunstein und 40 Vol.-Thln. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,2 auf 230° entsteht *Dichlor-α-naphtochlorochinon*, $C_{10}H_4Cl_4O_2$, welches aus Aether in farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkte 117° sich absetzt. Es ist unzersetzt sublimirbar, wird von Kalilauge nur langsam und unter Zersetzung gelöst, sowie durch reducirende Mittel in *Dichlor-*

---

[1]) JB. f. 1885, 1041. — [2]) JB. f. 1885, 1043. — [3]) JB. f. 1883, 989. — [4]) Ber. 1886, 1141. — [5]) JB. f. 1883, 606. — [6]) JB. f. 1868, 472 f.; f. 1885, 1607.

α-naphtochinon zurückverwandelt. Claus nimmt an, dafs in der neuen Verbindung zwei Chloratome an die Sauerstoffatome des Chinons angelagert seien. Aehnliche Verbindungen lassen sich nach Ihm auch aus *Tetra-* und *Pentachlornaphtochinon* darstellen. — Aetherisches *Dichlor-α-naphtochinon* wird beim Schütteln mit wässeriger Zinnchlorürlösung sehr leicht zu dem Hydrochinon oxydirt, welches bei 135° schmilzt und aus Alkohol u. s. w. in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. An der Luft geht es sehr schnell in eine *chinhydronartige Verbindung*, $C_{20}H_{10}Cl_4O_4$, über, die bei 250° schmilzt.

Nach Th. Zincke und A. Weltner[1]) entsteht *Monobrom-β-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_{2[\alpha,\beta]}Br_{[\beta]}$, wenn Brom auf β-Naphtochinon, welches in Eisessig vertheilt ist, einwirkt. Es bildet rothe oder bräunlichrothe Nadeln oder compacte Krystalle, die sich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig ziemlich leicht lösen; es schmilzt bei 177 bis 178° und sublimirt unzersetzt. In verdünnter Alkalilauge löst es sich langsam mit intensiv braunrother Farbe; durch Säuren wird aus dieser Lösung *Bromoxy-α-naphtochinon* abgeschieden. — Mit Ammoniak und mit Anilin bilden sich aus dem Brom-β-naphtochinon leicht die *Verbindungen* $C_{10}H_4O_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Br_{[\beta]}(NH)_{[\alpha]}$ resp. $C_{10}H_4O_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Br_{[\beta]}(NC_6H_5)_{[\alpha]}$. — *Dibrom-β-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_{2[\alpha,\beta]}Br_{2[\alpha,\beta]}$, konnte aus dem Chinon selbst nicht dargestellt werden; bei Anwendung überschüssigen Broms entstehen aus demselben farblose, leicht zersetzliche, bei 98 bis 100° schmelzende Krystalle. Es bildet sich jedoch aus dem Monobromchinon, wenn dieses in heifser Essigsäure mit Brom behandelt wird. Leichter erhält man es durch Einwirkung reinen, chlorfreien Broms auf freies oder schwefels. *α-Monoamido-β-naphtol* (bei Anwendung chlorhaltigen Broms oder des salzsauren Salzes bilden sich isomorphe Mischungen von Dibrom- und Dichlor-β-naphtochinon). Es krystallisirt aus Essigsäure oder Benzol in dicken, rothen Blättern und Tafeln, die bei 172 bis 174° schmelzen. Mit Anilin und mit Ammoniak liefert es dieselben Producte wie das Monobromnaphtochinon; in Alkali löst es sich

---

[1]) Ber. 1886, 2493.

farblos auf; nach Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheiden sich feine, weifse Nadeln aus — *Monochlor-β-naphtochinon*, $C_{10}H_5O_{[\alpha]}O_{[\beta]}Cl_{[\beta]}$, wird erhalten, wenn man Chlor auf Naphtochinon wirken läfst, welches in der zehnfachen Menge Eisessig gut vertheilt ist, und zwar so lange, bis sich aus der entstandenen Lösung eine unlösliche Substanz auszuscheiden beginnt. Auf Zusatz von Wasser krystallisirt das Monochlornaphtochinon in rothen Nadeln aus, gemengt mit einer weifsen Verbindung, welche durch Erwärmen mit Wasser oder Essigsäure in jenes übergeführt werden kann. Es schmilzt bei 172°; durch Alkali wird es in *Monochloroxy-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4(O)_{[\alpha]}(OH)_{[\beta]}Cl_{[\beta]}(O)_{[\alpha]}$, übergeführt. — *Monochlor-β-naphtohydrochinon*, $C_{10}H_5(OH)_2Cl$, besteht aus langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 116 bis 117°. — *Monochloroxy-α-naphtochinonimid*, $C_{10}H_4O(OH)Cl(NH)$, dunkle, metallglänzende Blättchen, schmilzt bei 260°, das entsprechende *Anilid* bei 253°. — *Dichlor-β-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_2Cl_2$, analog der Dibromverbindung dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in rothen Blättchen oder flachen Nadeln, schmilzt bei 184° und sublimirt unzersetzt. Durch Ammoniak und Anilin entstehen daraus das soeben erwähnte Imid und Anilid. — *Dichlor-β-naphtohydrochinon*, $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$, feine, weifse Nadeln, schmilzt bei 125°. — Durch kalte Alkalilauge wird *Dichlor-β-naphtochinon* in eine *Säure*, $C_{10}H_6Cl_2O_3 . H_2O$, resp. in das betreffende Salz derselben verwandelt; der *Methyl*äther dieser Säure, $C_{10}H_5Cl_2O_2(OCH_3)$, krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen Blättchen und schmilzt bei 137 bis 138°; aus ihm entsteht durch Acetylchlorid ein bei 75 bis 76° schmelzendes Acetylderivat, $C_6H_4(C_2Cl_2)C(OC_2H_3O)COOCH_3$.

Nach A. Claus und C. Wenzlik[1]) schmilzt das *β-Heptachlornaphtalin*, $C_{10}HCl_7$, welches beim Erhitzen von *Tetrachlornaphtochinon* mit fünffach Chlorphosphor auf 250° entsteht, bei 194°[2]). Bei der Oxydation desselben mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1,5) im geschlossenen Rohr bei 100° entstehen *Tetrachlorphtalsäure*, $C_8H_2Cl_4O_4$ (Schmelzpunkt 250°) und *β-Pentachlornaphtochinon*, $C_{10}Cl_5HO_2$, welches letztere aus Alkohol in goldgelben

1) Ber. 1886, 1165. — 2) JB. f. 1883, 606.

glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 217° schmilzt. Es entsteht auch bei der Oxydation des siebenfach gechlorten Naphtalins mit Chromsäure, doch waltet in diesem Falle die Tetrachlorphtalsäure sehr stark vor, die auch direct aus ihm mittelst Chromsäure erhalten werden kann. Bei Einwirkung basischer Körper auf das fünffach Chlornaphtochinon bilden sich Salze des *Tetrachloroxynaphtochinons*, $C_{10}Cl_4HO_2(OH)$, neben einem rothen, harzigen Farbstoff, der sich durch Behandeln der Salzlösungen mit Alaun entfernen läfst. Das Tetrachloroxynaphtochinon wird durch Sublimation in gelben, bei 265° schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die *Salze* mit Schwermetallen bestehen aus rothen Niederschlägen, die nach dem Trocknen braune Pulver bilden. — *Tetrachlornaphtochinonanilid*, $C_{10}Cl_4HO_2(NHC_6H_5)$, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in glänzenden, dunkelrothen Blättchen; es schmilzt bei 240°. — Sowohl das Pentachlornaphtochinon wie das Tetrachloroxynaphtochinon werden durch fünffach Chlorphosphor bei 250° in *Perchlornaphtalin*, $C_{10}Cl_8$ (Schmelzpunkt 203°) übergeführt.

A. Bernthsen und A. Semper[1]) haben jetzt festgestellt, dafs die von Ihnen früher[2]) beschriebene *Juglonsäure Dinitro-α-oxyphtalsäure*, $C_6H(OH)_{[1]}(CO_2H)_{2\,[2,3]}(NO_2)_2$, ist. Sie haben dieselbe durch Nitrirung von *α-Oxyphtalsäure* mit kochender Salpetersäure dargestellt; die α-Oxyphtalsäure erhielten Sie in üblicher Weise durch Diazotiren u. s. w. von *α-Monoamidophtalsäure* resp. von *α-Monoamidophtals.-essigs. Zink*, $C_6H_3(NH_2,CO_2H)CO_2$ $-Zn-O-C_2H_3O$[3]). Dieses Doppelsalz bildet sich, wenn man α-Nitrophtalsäure mit Essigsäure und Zinkstaub reducirt und die dabei entstehende voluminöse Ausscheidung in verdünnter Schwefelsäure unter nachherigem Zusatz von Natriumacetat löst; es besteht aus feinen, weifsen Nadeln. — Die bereits früher erwähnte, bei 225° verpuffende Verbindung, welche sich aus *Juglon* und 2 Mol. salzsaurem *Hydroxylamin*, bei 140° bildet, erwies sich als ein *Juglondioxim*, $C_{10}H_5(OH)(NOH)_2$. Da nun nach dem obigen dem Juglon die Formel eines *α-Oxy-α-naphtochinons*, $C_{10}H_5(OH_{[\alpha]}$,

1) Ber. 1886, 164. — 2) JB. f. 1885, 1671. — 3) JB. f. 1883, 1151.

$-O_{[\alpha]}, -O_{[\alpha]}$), zugeschrieben werden mufs, so zeigt sich, dafs der von Goldschmidt aufgestellte Satz: nur in Chinonen, deren Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, seien beide gegen die *Oximgruppe* austauschbar, bei den *Oxychinonen* nicht zutrifft [1]). — Die Juglonsäure konnte aus Petroleumäther in Form kleiner Krystalle erhalten werden. Ihr *saures Kaliumsalz*, $C_8H_3KN_2O_3$, scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisiren.

K. Elbs [2]) erhielt *Homologe des Anthrachinons* aus *Homologen* der *o-Benzoylbenzoësäure* durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100 bis 110°. Aus *Toluyl-o-benzoësäure* [3]) wurde derart das bei 175° schmelzende *β-Methylanthrachinon* [4]), aus einer *m-Xyloyl-o-benzoësäure* ein *α-m-β-Dimethylanthrachinon* vom Schmelzpunkt 162° dargestellt. — Derselbe [5]) stellte aus *Naphtoyl-o-benzoësäure*, durch Condensation derselben mittelst concentrirter Schwefelsäure, *Naphtanthrachinon*, $C_{10}H_6=(CO)_2=C_6H_4$, dar. Es krystallisirt aus Benzol, Chloroform u. s. w. in stark glänzenden, tief gelben Körnern und Prismen. Es sublimirt in gelben, gewöhnlich zu Blättern an einander gelagerten Nadeln, giebt mit Zinkstaub und Alkali die Anthrachinonreaction, dagegen in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam vorübergehend eine rothe Färbung, im Gegensatz zu der moosgrünen, die bei Anwendung von Anthrachinon entsteht. *Naphtanthrachinon* schmilzt bei 168°. Nach Elbs darf man dasselbe „mit gröfster Wahrscheinlichkeit als eine *α-β*-Verbindung ansprechen“. — Das *Naphtanthracen*, $C_{18}H_{12}$, durch Erwärmen des Chinons mit wässerigem Ammoniak und Zinkstaub dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in gezackten Blättern von starker, grüngelber Fluorescenz, schmilzt bei 141° und sublimirt schon bei 139°. Mit *Pikrinsäure* liefert es eine bei 133° schmelzende Verbindung, $C_{18}H_{12}.2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$.

E. Noah [6]) erhielt durch 20stündiges Erhitzen gleicher Moleküle *m-Oxybenzoësäure* und *Gallussäure* mit dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf nicht über 150° neben

[1]) Vgl. JB. f. 1884, 970. — [2]) J. pr. Chem. [2] 33, 318. — [3]) JB. f. 1881, 844. — [4]) JB. f. 1882, 793. — [5]) Ber. 1886, 2209. — [6]) Ber. 1886, 2337.